



جمهورية مصر العربية
وزارة التربية والتعليم
والتعليم الفني
الإدارة المركزية لشئون الكتب

الكيمياء

للفصل الثالث الثانوى

إعداد

أ.د. محمد سمير عبدالمعز
د. أحمد فؤاد الشايب
أ.د. جابر عبدالوهاب العنانى
أ. إبراهيم عليوة همام
أ. سميرة السيد على

لجنة التعديل والتطوير

أ.د. محمد سمير عبدالمعز
أستاذ الكيمياء غير العضوية
أ. نعيم نعيم شيحة
موجة أول الكيمياء
أ. محمد كمال الشاذلى
موجة عام الكيمياء
أ. سحر إبراهيم محسن
خبير الكيمياء بمركز تطوير المناهج
أ. إلهام أحمد إبراهيم

إشراف علمى
مستشار العلوم
د. عزيزة رجب خليفة
إشراف عام
د. أكرم حسن محمد
رئيس الإدارة المركزية لتطوير المناهج

٢٠٢٥/٢٠٢٤

غير مصرح بتداول هذا الكتاب خارج وزارة التربية والتعليم والتعليم الفني



D.M.RAZK

موقع الدكتور محمد رزق معلم الكيمياء التعليمي

المقدمة

فى إطار تطوير التعليم لمواكبة المتغيرات العالمية والمحلية واستكمالاً للجهود الحثيثة التى تقوم بها وزارة التربية والتعليم للارتقاء بمستوى محتويات المناهج الدراسية وربطها بالمجتمع والبيئة فقد كلف الأستاذ الدكتور/ وزير التربية والتعليم نخبة من أساتذة الجامعات المتخصصين بالتعاون والتنسيق مع موجهى الكيمياء بالوزارة وبمشاركة مؤلفى الكتاب السابق لإعادة تقييم ومراجعة المحتوى العلمى لمادة الكيمياء للصف الثالث .

ولقد قامت اللجنة المكلفة بإجراء التعديلات والإضافات اللازمة التى أدت إلى :

- (١) التخلص من التكرار والحشو غير المبرر واستبعاد الأجزاء التى سبق للطلاب دراستها، وإعادة صياغة بعض أجزاء الكتاب بطريقة منطقية متسلسلة ومنظمة .
 - (٢) إضافة بعض المفاهيم والتطبيقات لمواكبة الاتجاهات العلمية الحديثة .
 - (٣) ربط موضوعات الدراسة بالحياة اليومية وتأثيراتها البيئية وتطبيقاتها الصناعية .
 - (٤) الاهتمام بالمعالجات الرياضية فى فهم بعض الموضوعات بهدف تقوية الجوانب الفكرية .
 - (٥) إدخال بعض الموضوعات التى تتيح للطلاب إجراء تجاربها معملياً لاكتساب مهارات عملية .
 - (٦) إعداد بعض الأشكال التوضيحية وتوظيفها لخدمة المفاهيم العلمية .
 - (٧) تحديد الأهداف المرجوة من دراسة كل فصل من فصول الكتاب وضعت فى مقدمته لتعطى مؤشراً للطلاب والمعلم على مدى ما حققه .
 - (٨) تنوع التقييم ليتضمن قياس المستويات المختلفة للتعليم .
- والكتاب فى صورته الحالية يحتوى على خمسة أبواب تتكامل وتترابط فيما بينها وتعكس تناغماً مع محتويات كتب الكيمياء فى المناهج العالمية وتشتمل على تطبيقات صناعية وبيئية مفيدة . وتتضمن اهتماماً واضحاً بتنمية قدرات الفهم والتحليل والابتكار وتتمشى مع المعايير القومية التى وضعتها الوزارة لتطوير منهج الكيمياء .

وقد قام المركز الاستكشافى للعلوم بالتجهيزات الفنية والإخراج الفنى لهذا الكتاب طبقاً للمواصفات العالمية للكتب الدراسية المطورة . مع مراعاة ألا يزيد عدد الأسطر فى الصفحة الواحدة عن ٢٤ سطراً لإراحة العين، والإكثار من الصور المعبرة عن المادة العلمية، واستخدام كود ألوان لتحديد المفاهيم الهامة والتطبيقات المختلفة والأمثلة المحولة، والاهتمام بتصميم الغلاف كعامل جذب للطلاب .

نتمنى أن يكون هذا الكتاب فى صورته الجديدة مصدراً مفيداً للعلم والمعرفة فى مجال الكيمياء وأن يحقق الغاية المرجوة وأن يكون خير معين لطلابنا اللذين نتمنى لهم النجاح والتوفيق .

لجنة التطوير

محتوى الكتاب

الصفحة

الباب الأول

العناصر الإنتقالية..... ١ - ٢٣

الباب الثاني

التحليل الكيميائي..... ٢٤ - ٤٣

الباب الثالث

اللاتزان الكيميائي..... ٤٤ - ٧٢

الباب الرابع

الكيمياء الكهربائية..... ٧٣ - ١٠٢

الباب الخامس

الكيمياء العضوية..... ١٠٣ - ١٨٧

الباب الأول

العناصر الانتقالية



D.M.RAZK

موقع الدكتور محمد رزق معلم الكيمياء التعليمي

الأهداف

- في نهاية دراسة الطالب لباب العناصر الانتقالية ينبغي أن يكون قادراً على أن :
- يتعرف عناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
 - يتعرف الأهمية الاقتصادية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
 - يكتب التركيب الإلكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
 - يفسر سهولة أكسدة أيون الحديد (II) إلى أيون الحديد (III) وصعوبة ذلك في أيون المنجنيز.
 - يحدد حالات التأكسد للعناصر.
 - يعرف العنصر الانتقالي.
 - يتعرف خواص العناصر الانتقالية.
 - يفسر التدرج في بعض خواص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى بزيادة أعدادها الذرية.
 - يحدد المواد الديامغناطيسية والبارامغناطيسية من التركيب الإلكتروني للعنصر الانتقالي.
 - يوضح العلاقة بين ألوان أيونات العناصر الانتقالية وتركيبها الإلكتروني.
 - يشرح سبب استخدام عناصر السلسلة الانتقالية الأولى كعوامل حفز.
 - يتعرف خامات الحديد.
 - يتعرف عملية استخلاص الحديد من خاماته داخل الأفران المختلفة.
 - يتعرف السبائك وأنواعها.
 - يعدد استخدامات السبائك.
 - يتعرف خواص الحديد وأكاسيده.

Transition Elements

العناصر الانتقالية

درسنا في الصف الثاني عناصر الفئة (s) وعناصر الفئة (p) اللتين تقعان على جانبي الجدول الدوري الطويل - وسنتناول في هذا المجال دراسة العناصر الانتقالية التي تحتل المنطقة الوسطى في هذا الجدول بين هاتين الفئتين. وتشتمل هذه المنطقة على أكثر من 60 عنصرًا أي أكثر من نصف عدد العناصر المعروفة.

ونقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسيين، هما :

• العناصر الانتقالية الرئيسية Main transition elements

• العناصر الانتقالية الداخلية Inner transition elements

وسوف يكتفى بدراسة العناصر الانتقالية الرئيسية.

العناصر الانتقالية الرئيسية أو عناصر الفئة (d)

يتتابع في العناصر الانتقالية الرئيسية امتلاء المستوى الفرعي (d) الذي يتسع لعشرة إلكترونات، لذا فهي تتكون من عشرة أعمدة رأسية - يبدأ العمود الأول منها بعناصر يكون تركيبها الإلكتروني $d^1 ns^2$ (n - 1) ثم يتتابع امتلاء المستوى الفرعي (d) حتى نصل إلى العمود الأخير ويكون لعناصره التركيب الإلكتروني الخارجي $d^{10} ns^2$ (n - 1). وهذه الأعمدة من يسار إلى يمين الجدول الدوري هي عبارة عن المجموعات IIIB (3)، IVB (4)، VB (5)، VIB (6)، VIIB (7) بجانب المجموعة الثامنة VIII التي تشتمل على ثلاث أعمدة رأسية وهي المجموعات (8)، (9)، (10) وهي تختلف عن بقية المجموعات (B) في وجود تشابه بين عناصرها الأفقية أكثر من التشابه بين العناصر الرأسية، ثم يلي المجموعة الثامنة المجموعة IB (11) ثم المجموعة IIB (12) التي لا يعتبرها عناصر انتقالية ويمكن أيضًا تقسيم العناصر الانتقالية الرئيسية إلى أربع سلاسل أفقية، هي :

The image shows a periodic table with the following structure:

- Group 1 (s-block):** H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.
- Group 2 (s-block):** Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.
- Transition Elements (d-block):** Groups 3-10, 11, and 12. These are color-coded in yellow and orange.
- Group 13 (p-block):** B, Al, Ga, In, Tl, Nh.
- Group 14 (p-block):** C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl.
- Group 15 (p-block):** N, P, As, Sb, Bi, Mc.
- Group 16 (p-block):** O, S, Se, Te, Po, Lv.
- Group 17 (p-block):** F, Cl, Br, I, At, Ts.
- Group 18 (p-block):** He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.
- Inner Transition Elements (f-block):** Lanthanides (Ce to Lu) and Actinides (Th to Lr) are shown at the bottom in blue and purple.

(شكل ١-١) الجدول الدوري الطويل

١- السلسلة الانتقالية الأولى : First transition series

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعي (3d) وتقع في الدورة الرابعة بعد الكالسيوم وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر السكندنيوم $_{21}Sc(3d^1, 4s^2)$ وتنتهي بعنصر الخارصين $_{30}Zn(3d^{10}, 4s^2)$

٢- السلسلة الانتقالية الثانية : Second transition series

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعي (4d) وتقع في الدورة الخامسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر اليتريوم $_{39}Y(4d^1, 5s^2)$ وتنتهي بعنصر الكاديوم $_{48}Cd(4d^{10}, 5s^2)$

٣- السلسلة الانتقالية الثالثة : Third transition series

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعي (5d) وتقع في الدورة السادسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر اللانثانيوم $_{57}La(5d^1, 6s^2)$ وتنتهي بعنصر الزئبق $_{80}Hg(5d^{10}, 6s^2)$

٤- السلسلة الانتقالية الرابعة : Fourth transition series

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعي (6d) وتقع في الدورة السابعة.

السلسلة الانتقالية الأولى : First transition series

تشتمل هذه السلسلة على عشرة عناصر هي الاسكندنيوم (Sc) والتيتانيوم (Ti) والفانديوم (V) والكروم (Cr) والمنجنيز (Mn) والحديد (Fe) والكوبلت (Co) والنيكل (Ni) والنحاس (Cu) والخارصين (Zn).

العنصر	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
% بالوزن	0.0026	0.66	0.02	0.014	0.11	5.1	0.003	0.0089	0.0068	0.0078

ويبين الجدول السابق النسبة المئوية بالوزن لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى في القشرة الأرضية ورغم أن عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مجتمعة يكون حوالي 7% من وزن القشرة الأرضية إلا أن أهميتها الاقتصادية كبيرة والتي نعرضها فيما يلي :

١- **السكندنيوم** : يوجد بكميات صغيرة جداً موزعة على نطاق واسع من القشرة الأرضية وعند إضافة نسبة ضئيلة منه إلى الألومنيوم تتكون سبيكة، تمتاز بخفتها وشدّة صلابتها، لذا تستخدم في صناعة طائرات الميج المقاتلة. كما أنه يضاف إلى مصابيح أبخرة الزئبق لإنتاج ضوء عالي الكفاءة، يشبه ضوء الشمس، لذا تستخدم هذه المصابيح في التصوير التلفزيوني أثناء الليل.



(شكل ١-٢) يستخدم التيتانيوم في عمليات زراعة الأسنان

٢- **التيتانيوم** : عنصر شديد الصلابة كالصلب Steel، ولكنه أقل منه كثافة، وتستخدم سبائكه مع الألومنيوم في صناعة الطائرات والمركبات الفضائية لأنه يحافظ على متانته في درجات الحرارة المرتفعة في الوقت الذي تنخفض فيه متانة الألومنيوم، كما يستخدم في عمليات زراعة الأسنان والمفاصل الصناعية، لأن الجسم لا يلفظه ولا يسبب أي نوع من التسمم. ومن مركبات التيتانيوم الشائعة، ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الذي يدخل في تركيب مستحضرات الحماية من أشعة الشمس، حيث تعمل دقائقه النانوية على منع وصول الأشعة فوق البنفسجية للجلد.

٣- الفاناديوم : عند إضافة نسبة ضئيلة منه إلى الصلب، تتكون سبيكة تتميز بقساوة عالية وقدرة كبيرة على مقاومة التآكل لذا يستخدم في صناعة زبكرات السيارات، ومن مركباته خامس أكسيد الفاناديوم V_2O_5 الذي يستخدم كصبغة في صناعة السيراميك والزجاج، وكعامل حفاز في صناعة المغناطيسات فائقة التوصيل.

٤- الكروم : عنصر على درجة عالية من النشاط الكيميائي لكنه يقاوم فعل العوامل الجوية. ويرجع سبب ذلك إلى تكون طبقة من الأكسيد على سطحه ويكون حجم جزيئات الأكسيد المتكون أكبر من حجم ذرات العنصر نفسه مما يعطى سطحاً غير مسامياً من طبقة الأكسيد تمنع استمرار تفاعل الكروم مع أكسجين الجو. ويستخدم الكروم في طلاء المعادن ودباغة الجلود.

ومن مركبات الكروم الشائعة أكسيد الكروم (III) Cr_2O_3 الذي يستخدم في عمل الأصباغ وثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ التي تستخدم كمادة مؤكسدة

٥- المنجنيز : لا يستخدم المنجنيز وهو في حالته النقية لهشاشته الشديدة، لذا يستخدم دائماً في صورة سبائك أو مركبات. وتستخدم سبائك الحديد مع المنجنيز في صناعة خطوط السكك الحديدية، لأنها أصلب من الصلب وتستخدم سبائك الألومنيوم مع المنجنيز في صناعة عيوات المشروبات الغازية Drinks Cans لمقاومتها للتآكل. ومن مركبات المنجنيز الهامة : ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 وهو عامل مؤكسد قوى ويستخدم في صناعة العمود الجاف وبرمنجنات البوتاسيوم $(KMnO_4)$ كمادة مؤكسدة ومطهرة وكبريتات المنجنيز $MnSO_4 \cdot II$ كمبيد للفطريات.

٦- الحديد : يستخدم في الخرسانات المسلحة وأبراج الكهرباء والسكاكين ومواسير البنادق والمدافع والأدوات الجراحية، كما يستخدم كعامل حفاز في صناعة غاز النشادر بطريقة (هابر - بوش) وفي تحويل الغاز المائى (خليط من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون) إلى وقود سائل بطريقة (فيشر - ترويش).

٧- الكوبلت : يشبه الكوبلت الحديد في أن كلاهما قابل للتمغطط ويستخدم في صناعة المغناطيسات وكذلك في البطاريات الجافة في السيارات الحديثة.

والكوبلت اثنا عشر نظيراً مشعاً أهمها الكوبلت 60 الذى تمتاز أشعة جاما الصادرة منه بقدرة عالية على النفاذ لذا يستخدم في عمليات حفظ المواد الغذائية وفي التأكد من جودة المنتجات حيث يكشف عن مواقع الشقوق ولحام الوصلات، ويستخدم في الطب في الكشف عن الأورام الخبيثة وعلاجها.

٨- النيكل : يستخدم النيكل في صناعة بطاريات النيكل - كادميوم القابلة لإعادة الشحن، تتميز سبائك النيكل مع الصلب بالصلابة ومقاومة الصدأ ومقاومة الأحماض، وتستخدم سبائك النيكل والكروم في ملفات التسخين والأفران الكهربائية، لأنها تقاوم التآكل حتى وهي مسخنة لدرجة الاحمرار وتطلى معادن كثيرة بالنيكل ليحميها من الأكسدة والتآكل ويعطيها شكلاً أفضل. كما يستخدم النيكل المجرى في عمليات هدرجة الزيوت.

٩- النحاس : يعتبر النحاس - تاريخياً - أول فلز عرفه الإنسان وتعرف سبيكته مع القصدير باسم البرونز، والنحاس موصل جيد للكهرباء، لذا يستخدم في صناعة الكابلات الكهربائية وسبائك العملات المعدنية. ومن مركبات النحاس الشهيرة كبريتات النحاس $(CuSO_4) \cdot II$ الذي يستخدم كمبيد حشري وكمبيد للفطريات في عمليات تنقية مياه الشرب. ويستخدم محلول فهلنج - وهو من مركبات النحاس - في الكشف عن سكر الجلوكوز، حيث يتحول من اللون الأزرق إلى اللون البرتقالى.

١٠- الخارصين : تتركز معظم استخدامات الخارصين في جللفة باقى الفلزات، لحيمايتها من الصدأ. ومن مركبات الخارصين الشهيرة: أكسيد الخارصين ZnO الذى يدخل في صناعة الدهانات والمطاط ومستحضرات التجميل ومركب كبريتيد الخارصين ZnS الذى يستخدم في صناعة الطلائع المضئية وشاشات الأشعة السينية.

التركيب الإلكتروني و حالات التأكسد :

يوضح الجدول الآتي التركيب الإلكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى و حالات التأكسد المختلفة لها :

العنصر	المجموعة	التركيب الإلكتروني	حالات التأكسد	بعض المركبات
$_{21}\text{Sc}$	IIIB	$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^1$	3	Sc_2O_3
$_{22}\text{Ti}$	IVB	$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^2$	4, 3, 2	$\text{TiO}_2, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{TiO}$
$_{23}\text{V}$	VB	$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^3$	5, 4, 3, 2	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{VO}_2, \text{V}_2\text{O}_3, \text{VO}$
$_{24}\text{Cr}$	VIB	$[\text{Ar}], 4s^1, 3d^5$	6, 3, 2	$\text{CrO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CrO}$
$_{25}\text{Mn}$	VIIB	$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^5$	4, 3, 2 7, 6	$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}$ $\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{MnO}_4$
$_{26}\text{Fe}$	VIII	$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^6$	6, 3, 2	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$
$_{27}\text{Co}$		$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^7$	4, 3, 2	$[\text{CoF}_6]^{2-}, \text{CoCl}_3, \text{CoCl}_2$
$_{28}\text{Ni}$		$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^8$	4, 3, 2	$\text{NiO}_2, \text{Ni}_2\text{O}_3, \text{NiO}$
$_{29}\text{Cu}$	IB	$[\text{Ar}], 4s^1, 3d^{10}$	2, 1	$\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}$
$_{30}\text{Zn}$	IIB	$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^{10}$	2	ZnO

(الجدول للاطلاع فقط)

ويلاحظ من الجدول ما يلي :

- تقع عناصر المجموعة الانتقالية الأولى في الدورة الرابعة بعد الكالسيوم وتركيبه الإلكتروني $[\text{Ar}], 4s^2$ وببدا بعد ذلك امتلاء الأوربيبتالات الخمسة للمستوى الفرعي (3d) بإلكترون مفرد وفي كل أوربيبتال بالتتابع حتى تصل إلى المجهيز (3d⁵) ثم يتوالى بعد ذلك ازدواج إلكترونين في كل أوربيبتال حتى تصل إلى الخارصين (3d¹⁰) (قاعدة هوند).
- يشذ عن التركيب الإلكتروني المتوقع عنصران هما الكروم $_{24}\text{Cr}$ (4s¹, 3d⁵) وكذلك عنصر النحاس $_{29}\text{Cu}$ (4s¹, 3d¹⁰) حيث نجد في ذرة الكروم أن المستويين الفرعيين 4s, 3d نصف ممتلئين، في ذرة النحاس نجد أن المستوى الفرعي 4s نصف ممتلئ والمستوى الفرعي 3d تام الامتلاء - ويفسر ذلك بأن الذرة تكون أقل طاقة أي أكثر استقراراً عندما يكون المستوى الفرعي نصف ممتلئ (d⁵) أو تام الامتلاء (d¹⁰) ويلاحظ أن الامتلاء الكامل أو النصفى للمستوى الفرعي، ليس هو العامل الوحيد لثبات التركيب الإلكتروني للعنصر في المركب.

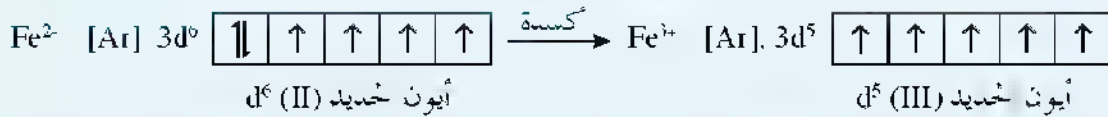
تدريب

لمذا يسهل تأكسد أيون الحديد (II) إلى أيون الحديد (III) ،

بيسما يصعب تأكسد أيون المنجنيز (II) إلى أيون المنجنيز (III) ؟

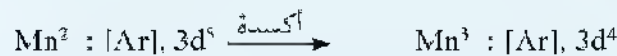
الحل :

التركيب الإلكتروني لمدرة حديد هو ${}_{26}\text{Fe} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^6$



أيون الحديد (III) أكثر استقراراً لأن المستوى الفرعي 3d نصف ممتلئ (d^5) لذا يسير لتفاعل في اتجاه تكوين التركيب الأكثر استقراراً .

التركيب الإلكتروني لمدرة المنجنيز هو ${}_{25}\text{Mn} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^5$



يلاحظ أن المستوى الفرعي 3d في أيون Mn^{2+} نصف ممتلئ (d^5) لذا فهو أكثر استقراراً من أيون Mn^{3+} وتصبح عملية الأكسدة.

٣- تعطى جميع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى حالة التأكسد (+2) وذلك بفقد إلكترونات المستوى الفرعي 4s

(ما عدا السكندريوم) وفي حالات التأكسد الأعلى تفقد إلكترونات من المستوى الفرعي 3d

٤- تزداد حالات التأكسد من عنصر السكندريوم حتى تصل إلى أقصى قيمة لها في عنصر المنجنيز (+7) الذي يقع في المجموعة السابعة (B). ثم تبدأ في التناقص بعد ذلك حتى تصل إلى حالة التأكسد (+2) في عنصر الخارصين ويقع في المجموعة الثمانية (B) ومن ذلك يتضح أن أعلى عدد تأكسد لأي عنصر لا يتعدى رقم المجموعة التي ينتمي إليها ما عدا عناصر المجموعة IB وهي النحاس والفضة والذهب.

٥- تتميز العناصر الانتقالية بتعدد حالات تأكسدها بينما لا نلاحظ هذه الظاهرة في الفلزات المثلثة التي غالباً ما يكون لها حالة تأكسد واحدة - ويفسر ذلك أن الإلكترونات المفقودة من الذرة عند تأكسد العناصر الانتقالية تخرج من المستوى الفرعي 4s ثم المستوى الفرعي القريب منه في الطاقة 3d بالتتابع لذا نجد طاقات التأين المتتالية لذرة الفلز الانتقالي تزداد بتدرج واضح كما يتبين من جهود تأين الفانديوم مقدرة بالكيلوجول / مول في حالات التأكسد المتتالية.



٦- بعد استعراضنا لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى وتركيبها الإلكتروني وحالات تأكسدها يمكننا الآن أن نصل إلى تعريف للعناصر الانتقالية بوجه عام كما يلي :

العنصر الانتقالي :

هو العنصر الذي تكون فيه الأوربيتالات d أو f مشغولة ولكنها غير ممتلئة سواء في الحالة الذرية أو في أي حالة من حالات تأكسده.

تدريب ١

هل تعتبر فلزات العملة Coinage metals وهي النحاس والفضة والذهب عناصر انتقالية علماً بأن التركيب الإلكتروني لأوربيتالاتها الخارجية هو :



الحل :

يتضح أن المستوى الفرعي (d) للفلزات الثلاثة ممتلئ بالإلكترونات (d^{10}) في الحالة الذرية ولكن عندما تكون في حالة تأكسد (+2) أو (+3) نجد أن المستوى الفرعي (d) يكون غير ممتلئ (d^9) أو (d^8) إذن فهي عناصر انتقالية.

تدريب ٢

هل تعتبر فلزات الخارصين والكاديوم والزرنيق عناصر انتقالية علماً بأن التركيب الإلكتروني لأوربيتالاتها الخارجية هو :



الحل :

يتضح أن المستوى الفرعي (d) للفلزات الثلاثة ممتلئ بالإلكترونات (d^{10}) سواء في الحالة الذرية أو في حالة التأكسد (+2) لذا لا تعتبر هذه الفلزات انتقالية لأنها تكون ممتلئة المستوى الفرعي (d) في الحالة الذرية وفي الحالة المتأينة.

الخواص العامة لعناصر السلسلة الإنتقالية الأولى :

يوضح الجدول التالي بعض البيانات الخاصة بعناصر هذه المجموعة والتي يمكن الخروج منها بالخصائص

العامة التي تتميز بها هذه العناصر فيما يلي : (الجدول للاحاطع فقط)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
3900	1397	3 10	1.44	45.0	Sc	اسكانديوم		
3130	1680	4.42	1.32	47.9	Ti	تيتانيوم		
3530	1710	6.07	1.22	51.0	V	فاناديوم		
2480	1890	7 19	1.17	52.0	Cr	كروم		
2087	1247	7.21	1.17	54.9	Mn	منجيز		
2800	1538	7.87	1.16	55.9	Fe	حديد		
3520	1490	8 70	1.16	58.9	Co	كوبلت		
2800	1492	8 90	1.15	58 7	Ni	نكل		
2582	1083	8 92	1 17	63 5	Cu	نحاس		

١- **الكتلة الذرية** : تزداد الكتلة الذرية بالتدريج بزيادة العدد الذري ويشذ عن ذلك النيكل ويرجع ذلك لوجود

خمسة نظائر مستقرة للنيكل المتوسط الحسابي لها 58.7u

٢- **نصف قطر الذرة** : يلاحظ أن أنصاف الأقطار الذرية لا تتغير كثيراً عند انتقالنا عبر السلسلة الإنتقالية الأولى كما يلاحظ الثبات النسبي لنصف القطر من الكروم إلى النحاس. ويرجع ذلك إلى عاملين متعاكسين،

(أ) العامل الأول ويعمل على نقص نصف قطر الذرة بزيادة العدد الذري حيث تزداد شحنة النواة الفعالة لهذه العناصر وكذلك يزداد عدد إلكترونات الذرة من الاسكانديوم إلى النحاس فيزداد جذب النواة للإلكترونات ويعمل على نقص في نصف قطر الذرة.

(ب) العامل الثاني ويعمل على زيادة نصف قطر الذرة وهو تزايد عدد الإلكترونات المستوى الفرعي 3d فتزداد قوى التنافر بينها. ونتيجة لتأثير هذين العاملين المتعاكسين نلاحظ الثبات النسبي في أنصاف أقطار هذه العناصر. وهذا يفسر سبب استخدام هذه العناصر في إنتاج السبائك.

٣- **الخاصية الفلزية** : تظهر الخاصية الفلزية بوضوح بين عناصر هذه السلسلة ويتضح ذلك فيما يلي :

(أ) جميعها فلزات صلبة تمتاز باللمعان والبريق وجودة التوصيل للحرارة والكهرباء.

(ب) لها درجات انصهار وغلbian مرتفعة ويعزى ذلك إلى الترابط القوي بين الذرات والذي يتضمن اشتراك إلكترونات 3d ، 4s في هذا الترابط.

(ج) معظمها فلزات ذات كثافة عالية وتزداد الكثافة عبر السلسلة بزيادة العدد الذرى لأن الحجم الذرى لهذه العناصر ثابت تقريباً وعلى ذلك فالعامل الذى يؤثر فى الزيادة التدريجية فى الكثافة هو زيادة الكتلة الذرية.

(د) هناك تباين فى نشاط فلزات العناصر الانتقالية الكيميائية - فالتحاس فلز محدود النشاط - - وبعضها متوسط النشاط كالحديد الذى يصدأ عند تعرضه للهواء وبعضها شديد النشاط مثل السكندسيوم الذى يحل محل هيدروجين الماء بنشاط شديد.

٤- **الخواص المغناطيسية** : كان لدراسة الخواص المغناطيسية الفضل الكبير فى فهمنا لكيمياء العناصر الانتقالية. وهناك أنواع مختلفة من الخواص المغناطيسية نستعرض منها نوعان :

(أ) الخاصية البارامغناطيسية . وتظهر هذه الخاصية فى الأيونات أو الذرات أو الجزيئات التى يكون فيها أوربيتالات تشغلها إلكترونات مفردة (\uparrow) وكما نعرف ينشأ عن غزل الإلكترون المفرد حول محوره مجال مغناطيسى يتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى . وتعرف المادة البارامغناطيسية . بأنها المادة التى تنجذب نحو المجال المغناطيسى نتيجة لوجود إلكترونات مفردة - وتتناسب قوى الجذب المغناطيسى فى المواد البارامغناطيسية مع عدد الإلكترونات المفردة ومعظم مركبات العناصر الانتقالية مواد بارامغناطيسية.

(ب) الخاصية الديامغناطيسية Diamagnetism : وتنشأ هذه الخاصية فى المواد التى تكون الإلكترونات فى جميع لأوربيتالاتها فى حالة ازدواج ($\uparrow\downarrow$) فىكون عزمها المغناطيسى يساوى صفراً لأن كل إلكترون مزدوجين يعملان فى اتجاهين متضادين.

المادة الديامغناطيسية : هى المادة التى تتنافر مع المجال المغناطيسى نتيجة لوجود جميع إلكتروناتها فى حالة ازدواج.

ازدواج

تدريب

أى المواد الآتية ديامغناطيسى وأيها بارامغناطيسى . ذرة الخارصن $Zn (d^{10})$ ، أيون النikel $(II) (d^8)$.

كلوريد الحديد $(II) (d^6)$

الحل :

الخاصة المغناطيسية	عدد الإلكترونات المفردة	التوزيع الإلكتروني لأوربيتالات d	الذرة أو الأيون					
ديامغناطيسي	zero	d^{10} <table><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Zn
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				
بارامغناطيسي	2	d^8 <table><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	Ni^{2+}
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow				
بارامغناطيسي	4	d^6 <table><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	Fe^{2+}
$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow				

ويمكن عن طريق قياس وتقدير العزم المغناطيسية للمادة تحديد عدد الإلكترونات المفردة ومن ثم

تحديد التركيب الإلكتروني لأيون الفلز.

تدريب

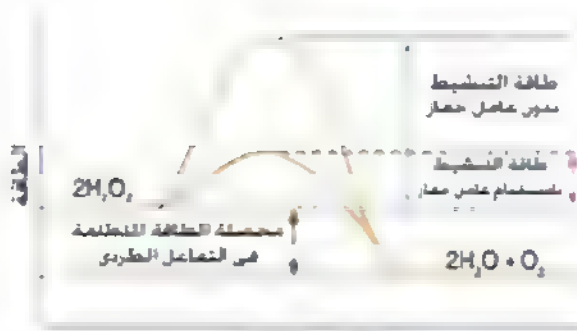
رتب كاتيونات المركبات الآتية تصاعدياً حسب عزمها المغناطيسي :



→ **النشاط الحفزي Catalytic activity** , تعتبر الفلزات الانتقالية عوامل حفز مثالية. فالتشكل الجزئي يستخدم في عمليات هدرجة الزيوت والحديد الجزئي في تحضير غاز النشادر بطريقة هابر - بوش.



كما يستخدم خامس أكسيد الفانديوم V_2O_5 كعامل حفاز في تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التلامس.



أثر MnO_2 كعامل حفز في تفاعل التحلل H_2O_2 (شكل ١-٣)



وترجع أهمية فلزات السلسلة الانتقالية الأولى كعوامل حفز إلى استخدام إلكترونات $4s, 3d$ في تكوين روابط بين الجزيئات المتفاعلة وذرات سطح الفلز مما يؤدي إلى تركيز هذه التفاعلات على سطح الحافز وإلى أضعاف الرابطة في الجزيئات المتفاعلة مما يقلل طاقة التنشيط ويساعد في سرعة التفاعل.

Iron

الحديد



يعتبر الحديد عصب الصناعات الثقيلة. ويأتي ترتيب الحديد الرابع بين العناصر المعروفة في القشرة الأرضية بعد عناصر الأكسجين والسيليكون والألمنيوم حيث يكون 51% من وزن القشرة الأرضية وتزداد كميته تدريجياً كلما اقتربنا من باطن الأرض. ولا يوجد الحديد بشكل حر إلا في التيازك (90%). ويوجد الحديد في القشرة الأرضية على هيئة خامات طبيعية تحتوي على مختلف أكاسيد الحديد مختلفة الشوائب وتحدد صلاحية خام الحديد للاستخلاص بنسبة الحديد فيه وبتكوين الشوائب المصاحبة له وبوجود العناصر الضارة المختلطة معه مثل الكبريت والفوسفور والزرنيخ وغيرها. ويوضح الجدول الآتي أهم خامات الحديد التي تستخدم في تصنيعه.

الهيمايت	أكسيد الحديد (III)	Fe_2O_3	- لونه أحمر داكن سهل الاحتراق	50 - 60 %	الحجر العربي مُدبة أسوان - الوحدات الحربية
الليمونيت	أكسيد الحديد (III) المتبلورات	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	- أصفر اللون سهل الاحتراق	20 - 60 %	الوحدات الحربية
المجنيت	أكسيد الحديد المغناطيسي	Fe_3O_4	- أسود اللون له خواص مغناطيسية	45 - 70 %	الصحراء الشرقية
السبيريت	كربونات الحديد (II)	FeCO_3	- لونه رمادي مصر سهل الاحتراق	30 - 42 %	

استخلاص الحديد من خاماته

أولاً : تجهيز خامات الحديد :

تتم عمليات التجهيز عادة لتحقيق ما يلي :

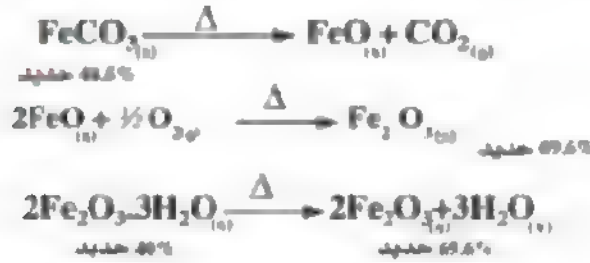
بحسب لحااص المرزائنه والشكاسكه للحامات وتنصمى

- عمليات التكسير : بهدف الحصول على الحجم المناسب لعمليات الاختزال.
- عمليات التلبيد : تنتج عن عمليات التكسير والطحن وعن عمليات تنظيف غازات الأفران العالية كميات هائلة من الخام الناعم الذي لا يمكن استخدامه في الأفران العالية مباشرة. لذا تخضع هذه الأحجام الدقيقة للمعالجة بغرض ربط وتجميع الحبيبات في أحجام أكبر تكون متماثلة ومتجانسة وتسمى هذه العملية بالتلبيد.
- عمليات التركيز : وهي العمليات التي تجرى بهدف زيادة نسبة الحديد وذلك بفصل الشوائب والمواد غير المرغوب فيها عن الخامات والتي تكون متحدة معها كيميائياً أو مختلطة بها وتتم عمليات التركيز لفصل الشوائب المختلفة معه باستخدام خاصية التوتر السطحي أو الفصل المغناطيسي أو الكهربى.

٢- تحسين خواص الكمبانية

التحميص:

وتتم هذه العملية بتسخين الخام بشدة في الهواء وذلك بغرض:
(i) تجفيف الخام و التخلص من الرطوبة و رفع نسبة الحديد في الخام.



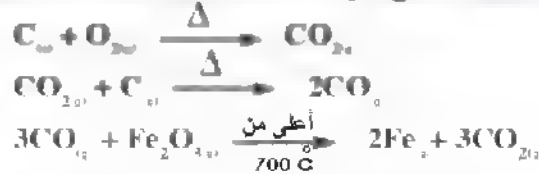
(ب) أكسدة بعض الشوائب مثل الكبريت و الفوسفور:



ثانياً: اختزال خامات الحديد:

يتم في هذه المرحلة اختزال أكاسيد الحديد إلى حديد، بإحدى طريقتين تبعاً للعامل المختزل المستخدم.

(أ) الاختزال بفاز أول أكسيد الكربون الناتج من فحم الكوك. وتتم هذه العملية في الفرن العالي



(ب) الاختزال بخليط غازي أول أكسيد الكربون والهيدروجين (الغاز المائي) الناتجين من الغاز الطبيعي
نسبة غاز الميثان CH_4 فيه 93% وتتم هذه العملية في فرن مدرّكس.



ثالث الناح الحديد

بعد عملية اختزال خامات الحديد في الفرن العالي أو فرن مدرّكس تأتي المرحلة الثالثة وهي إنتاج الأنواع المختلفة من الحديد مثل الحديد الزهر أو الصلب .

الصلب Steel

تعتمد صناعة الصلب على عمليتين أساسيتين هما :

- ١- التخلص من الشوائب الموجودة في الحديد الناتج من أفران الاختزال .
- ٢- إضافة بعض العناصر إلى الحديد لتكسب الصلب الناتج الخواص المطلوبة للأغراض الصناعية .

• وتتم صناعة الصلب باستخدام واحد من ثلاثة أنواع معروفة من الأفران هي :

- ١- المحولات الأكسجينية .
- ٢- الفرن المفتوح .
- ٣- الفرن الكهربائي .

السبائك

السبيكة هي ما يتكون عادة من فلزين أو أكثر مثل الحديد والكروم، الحديد والمنجنيز، الحديد والفضة، الحديد والنيكل، ويمكن أن تتكون من فلز وعناصر لافلزية مثل الكربون.

تحضير السبائك :

١- تحضر السبائك عادة بصهر الفلزات مع بعضها وترك المنصهر ليبرد تدريجيا.

٢- الترسيب الكهربى :

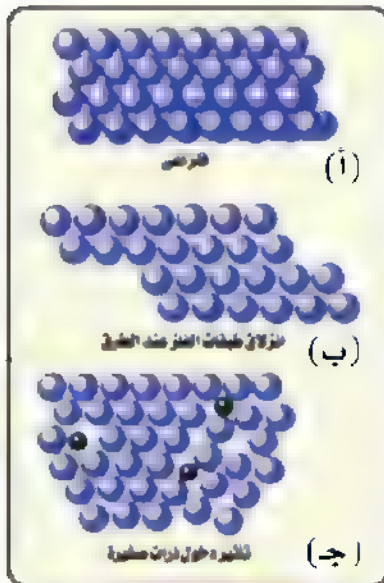
يمكن الحصول على السبائك بالترسيب الكهربى لفلزين أو أكثر فى نفس الوقت . مثل تقطية المقابض الحديدية بالنحاس الأصفر (نحاس + خارصين) وذلك بترسيبه كهربيا من محلول يحتوى أيونات النحاس والخارصين على هذه المقابض .

انواع السبائك :

١- السبائك البينية :

يتكون أى فلز نقى كالحديد من شبكة بلورية من ذرات الفلز مرصوصة رصا محكما بينها مسافات بينية شكل (١ هـ) وعند الطرق يمكن أن تتحرك طبقة من ذرات الفلز فوق طبقة أخرى شكل (١ ب) ولكن إذا أدخل فلز آخر حجم ذراته أقل من حجم ذرات الفلز النقى فى المسافات البينية للشبكة البلورية للفلز الأسمى، فإن ذلك يعوق إنزلاق الطبقات (شكل ١ ج) وهو ما يزيد من صلابة الفلز بالإضافة إلى تأثير بعض خواصه الفيزيائية الأخرى مثل : قابلية الطرق والسحب ودرجات الإنصهار والتوصيل الكهربى والخواص المغناطيسية.

ويعرف مثل هذا النوع من السبائك باسم السبائك البينية ومن أمثلتها سبيكة الحديد والكربون (الحديد الصلب)



شكل (١ هـ)

٢- السبائك الاستبدالية :

فى هذا النوع من السبائك تستبدل بعض ذرات الفلز الأصلى بذرات فلز آخر له نفس القطر والشكل البلورى والخواص الكيميائية مثل سبيكة (الحديد والكروم) فى الصلب الذى لا يصدأ وسبيكة (الذهب والنحاس)، وسبيكة (الحديد والنيكل).

٣- سبائك المركبات البينفلزية :

فى هذا النوع من السبائك تتحد العناصر المكونة للسبيكة اتحادا كيميائيا فتتكون مركبات كيميائية، لاتخضع صيغتها الكيميائية لقوانين التكافؤ المعروفة، وهى مركبات صلبة تتكون من فلزات لا تقع فى مجموعة واحدة من الجدول الدورى، ومن أمثلتها سبيكتى (الألومنيوم - النيكل) و (الألومنيوم - النحاس) والمعروفتين باسم الديور ألومين وسبيكة (الرصاص - الذهب) $Au_2 Pb$ والسيمنتيت Fe_3C .

خواص الحديد

ليس للحديد النقى أى أهمية صناعية فهو لين نسبيا ليس شديد الصلابة، يسهل تشكيكه، قابل للسحب والطرق. له خواص مغناطيسية ينصهر عند $1538^{\circ}C$ وكثافته $7.87g/cm^3$. وتعتمد الخواص الفيزيائية للحديد على نقائه وطبيعة الشوائب به، ويمكن إنتاج عدد هائل من أنواع الصلب وسبائك الحديد لها صفات عديدة تجعله صالحاً لاستخدامات كثيرة.

الخواص الكيميائية :

- بخلاف العناصر التي قبله في السلسلة الانتقالية الأولى لا يعطي الحديد حالة تأكسد تدل على خروج جميع الكترونات المستويين الفرعيين (4s, 3d) وهي ثمان الكترونات .
- جميع حالات التأكسد الأعلى من (+3) ليست ذا أهمية .
- له حالة تأكسد (+2) تقابل خروج الكترون من المستوى الفرعي (4s) وحالة تأكسد (+3) تقابل (3d⁵) نصف ممتلئ (حالة ثابت) .

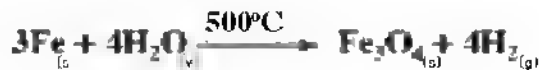
١- تأثير الهواء :

يتفاعل الحديد الساخن لدرجة الاحمرار مع الهواء او الاكسجين ليعطي اكسيد حديد مغناطيسي



٢- اقل بخار الماء :

يتفاعل الحديد الساخن لدرجة الاحمرار (500°C) مع بخار الماء ليعطي أكسيد حديد مغناطيسي وهيدروجين .



٣- مع اللافلزات :

يتفاعل مع الكلور ويعطي كلوريد حديد (III) ويتحد مع الكبريت مكونا كبريتيد حديد (II)



٤- مع الأحماض :

يدوب الحديد في الأحماض المعدنية المخففة ليعطى أملاح حديد (II) ولا يتكون أملاح الحديد (III) لأن الهيدروجين الناتج يختزلها .



· يتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز الساخن ليعطى كبريتات حديد (II) وكبريتات حديد (III) وثاني أكسيد الكبريت وماء .



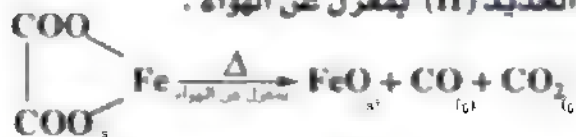
يسبب حمض النيتريك المركز خمولا ظاهريا للحديد لتكون طبقة رقيقة من الأكسيد على سطح الفلز تحميه من استمرار التفاعل. ويمكن إزالة هذه الطبقة بالحك أو باستخدام حمض الهيدروكلوريك المخفف.

أكاسيد الحديد

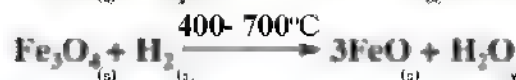
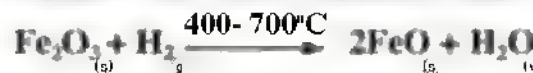
١- أكسيد الحديد (II) : FeO

تضيره :

١- بتسخين أو كسالات الحديد (II) بمعزل عن الهواء .



٢- باختزال الأكاسيد الأعلى بالهيدروجين أو أول أكسيد الكربون .



• خواصه :

- ١- مسحوق أسود لا يذوب في الماء .
- ٢- يتأكسد بسهولة في الهواء الساخن .



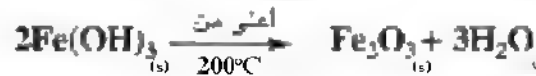
- ٢- يتفاعل مع الأحماض المعدنية المخففة منتجا أملاح الحديد (II) والماء .



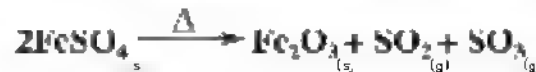
٢- أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3 :

• تحضيره :

- ١- عند إضافة محلول قلوي إلى محاليل أملاح الحديد (III) يترسب هيدروكسيد الحديد (III) (بنى محمر) .
- وعند تسخين الهيدروكسيد عند درجة أعلى من 200 C يتحول إلى أكسيد حديد (III)



- ٢- عند تسخين كبريتات الحديد (II) ينتج أكسيد الحديد (III) .



• وجوده :

يوجد في الطبيعة في خام الهيماتيت .

• خواصه :

- ١- لا يذوب في الماء .
- ٢- يستخدم كلون أحمر في الدهانات .
- ٢- يتفاعل مع الأحماض المعدنية المركزة الساخنة معطيا أملاح الحديد (III) والماء .

مثال :-



٢- الأكسيد الأسود (أكسيد الحديد المغناطيسي) Fe_3O_4 :

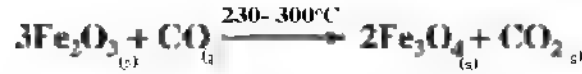
- وجوده :-

يوجد في الطبيعة ويعرف بالماجنيثيت، وهو أكسيد مختلط من أكسدي حديد (II) وحديد (III).

• تحضيره :-

١- من الحديد المسخن لدرجة الاحمرار بفعل الهواء أو بخار الماء .

٢- بإختزال أكسيد الحديد (III).



• خواصه :-

١- مغناطيس قوي .

٢- يتفاعل مع الأحماض المركزة الساخنة معطيا أملاح حديد (II) وحديد (III) مما يدل على أنه أكسيد مركب .



٣- يتأكسد إلى أكسيد الحديد (III) عند تسخينه في الهواء .



التقويم

السؤال الأول

اختر الإجابة الصحيحة من بين الإجابات التالية :

- ١- عند تفاعل الحديد مع الكبريت يعطى
 أ- $Fe_2(SO_4)_3$ ب- $FeSO_4$
 ج- Fe_2S_3 د- FeS
- ٢- يذوب الحديد في الأحماض المخففة وينتج
 أ- أملاح حديد (II) ب- أكسيد حديد (II)
 ج- أملاح حديد (III) د- أكسيد حديد (III)
- ٣- أكسيد الحديد الأسود أكسيد مختلط لذلك عند تفاعله مع الأحماض المركزة الساخنة يعطى
 أ- أملاح حديد (II) ب- أملاح حديد (III)
 ج- (أ، ب) معا د- أكسيد حديد (III)
- ٤- عند اختزال أكسيد الحديد المغناطيسي عند درجة من $400-700^\circ C$ ينتج
 أ- Fe ب- FeO
 ج- Fe_2O_3 د- $FeSO_4$
- ٥- يتفاعل FeO مع الأحماض المخففة منتجا
 أ- ملح الحديد (II) فقط ب- ملح الحديد (III) فقط
 ج- ملح الحديد (II) وماء د- ملح الحديد (III) وماء
- ٦- عند تسخين كبريتات حديد (II) ينتج أكسيد حديد (III)، ثاني أكسيد الكبريت و
 أ- الهيدروجين ب- الماء
 ج- ثالث أكسيد الكبريت د- كبريتيد الهيدروجين
- ٧- نوع من السبائك تتحد فيه العناصر المكونة للسبيكة اتحادا كيميائيا هي

أ- السبائك البينية

ب- السبائك الاستبدالية

ج- سبائك المركبات البيثفلزية

د- (أ، ب) معا

هـ- شبكة الحديد و الكروم من السبائك.....

أ- البينية

ب- الاستبدالية

ج- المركبات البيثفلزية

د- (أ، ج) معا

السؤال الثاني

اختر من العمود (ب) التركيب الالكتروني لعناصر العمود (أ) ثم ما يناسبه من

الاستخدامات من العمود (ج).

(أ) العنصر	ب- التركيب الإلكتروني	ج- الاستخدام
١- تيتانيوم ($_{22}\text{Ti}$)	أ- $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$	I- يستخدم أحد مركباته كمادة مؤكسدة ومطهرة
٢- كروم ($_{24}\text{Cr}$)	ب- $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	II- يستخدم في ما، رجة نزيوب
٣- منجنيز ($_{25}\text{Mn}$)	ج- $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$	III- يستخدم بصيره لسح (60) في عمليات حفظ الأعديه
٤- كوبلت ($_{27}\text{Co}$)	د- $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	IV- يستخدم في دباغه لجلود
٥- نيكل ($_{28}\text{Ni}$)	هـ- $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	V- تستخدم سبائكه مع الألومنيوم في صناعة المركبات لفصائية
٦- نحاس ($_{29}\text{Cu}$)	و- $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$	VI- يدخل في تركيب محلول ههسج
		VII- يستخدم في صناعة دبركات السيارات

السؤال الثالث

ماذا يحدث عند

- ١. تسخين هيدروكسيد حديد (III) إلى أعلى من 200°C .
- ٢. تسخين كبريتات حديد (II) تسخيناً شديداً .
- ٣. تفاعل الهيماتيت مع حمض الكبريتيك المركز الساخن .
- ٤. تسخين أكسيد الحديد المغناطيسي بشدة في الهواء .
- ٥. تسخين أوكسالات حديد (II) بمعزل عن الهواء .
- ٦. اختزال أكسيد حديد (III) بالهيدروجين .

السؤال الرابع

١. صنف ما يلي إلى مواد ديامغناطيسية و مواد بارامغناطيسية .



السؤال الخامس

وضح الدور الذي يقوم به كل من

- ١. لحم الكوك في الفرن العالي .
- ٢. الغاز الطبيعي في فرن مدرّكس .

السؤال السادس :

اكتب المعادلات التي تعبر عن المخططات التالية :



السؤال السابع :

علل لما يأتي :

- ١- يشذ عن التركيب الإلكتروني المتوقع لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى كل من الكروم و النحاس .
- ٢- رغم النشاط الكيميائي العالي للكروم إلا أنه يقاوم فعل العوامل الجوية .
- ٣- تعتبر فلزات العملة (النحاس - الفضة - الذهب) عناصر إنتقالية .
- ٤- النقص في الحجم الذري خلال السلسلة الانتقالية الأولى لا يكون كبيراً .
- ٥- ارتفاع درجات الانصهار ودرجات الغليان لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى .
- ٦- كثير من الفلزات الانتقالية ومركباتها تتجاذب مع المجال المغناطيسي الخارجي .
- ٧- عند تفاعل الحديد مع الأحماض المعدنية المخففة تنتج أملاح الحديد (II) وليس أملاح الحديد (III).
- ٨- لا يكون الإسكانديوم مركبات يكون عدد تأكسده فيها 4 +
- ٩- كلوريد الحديد (III) مادة بارامغناطيسية .
- ١٠- يسبب حمض النيتريك المركز خمولا للحديد.
- ١١- لمعظم العناصر الإنتقالية نشاط حفزي .

الباب الثانى التحليل الكيميائى

الأهداف

- في نهاية دراسة الطالب لباب التحليل الكيميائي ينبغي أن يكون قادراً على أن :
- يتذكر المفاهيم والقوانين السابق دراستها والمرتبطة بموضوعات باقي الأبواب.
 - يشرح مفهوم التحليل الكيميائي وأنواعه.
 - يتعرف أنواع التحليل الكمي الوصفي.
 - يكتسب مهارة الكشف عن بعض الشقوق الحامضية.
 - يكتسب مهارة الكشف عن بعض الشقوق القاعدية.
 - يتعرف أنواع التحليل الكمي الحجمي.
 - يتعرف أنواع التحليل الكمي الكتلي.
 - يجري تجربة تعادل حمض قوى وقلوى قوى باستخدام دليل مناسب.
 - يقارن بين الأدلة الكيميائية واستخداماتها.
 - يكتسب مهارة الدقة في استخدام الأدوات المعملية.
 - يقدر أهمية «دراسة التحليل الكيميائي» للفرد والمجتمع.
 - يكون اتجاهها إيجابياً نحو تكامل الرياضيات والعلوم معاً.

ملخص

مراجعة المفاهيم والقوانين التي سبق دراستها في السنين الأول والثاني الثانوى. ولها علاقة بباقي أبواب الكتاب.

* **المول** هو كمية المادة التي تحتوى على عدد أفوجادرو من الجسيمات (جزيئات أو ذرات أو أيونات أو وحدات صيغة أو إلكترونات).



يلزم 3 مول من الإلكترونات لاختزال 1 مول من أيونات Al^{3+} لتكوين 1 مول من ذرات Al.

* **الكتلة المولية (g)** : مجموع الكتل الذرية للعناصر الداخلة في تركيب الجزيء أو وحدة الصيغة، مقدرة بوحدة الجرام.

$$\text{عدد المولات (mol)} = \frac{\text{كتلة المادة (g)}}{\text{الكتلة المولية (g mol)}}$$

$$\text{عدد الجزيئات} = \text{عدد مولات الجزيئات} \times \text{عدد أفوجادرو}$$

$$(\text{أو عدد ذرات أو الأيونات}) \quad 6.02 \times 10^{23}$$

$$\text{حجم الغاز (L)} = \text{عدد مولات الغاز (mol)} \times 22.4 \text{ (L mol)} \quad (\text{at STP})$$

$$\text{كثافة غاز (g/L)} = \frac{\text{الكتلة المولية (g mol)}}{22.4 \text{ (L mol)}} \quad (\text{at STP})$$

$$\text{التركيز المولارى (M)} = \frac{\text{عدد المولات (mol)}}{\text{حجم المحلول (L)}}$$

$$\text{النسبة المئوية لكتلة لعنصر في مركب (g\%) = 100 \times \frac{\text{كتلة العنصر في مول من المركب}}{\text{الكتلة المولية للمركب}}$$

$$\text{النسبة المئوية لكتلة مركب في عينة غير نقية} = 100 \times \frac{\text{كتلة المركب في العينة}}{\text{كتلة العينة غير النقية}}$$

Chemical Analysis

يعتبر التحليل الكيميائي أحد فروع علم الكيمياء الهامة الذي ساهم بدور كبير في تقدم هذا العلم. كما لعب دوراً كبيراً في تطور المجالات العلمية المختلفة مثل الطب، والزراعة والصناعات الغذائية والبيئية ... وغيرها.

وفي مجال الطب : يعتمد تشخيص الأمراض على التحليل الكيميائي فتقدير نسب السكر والزلال والبولينا والكوليسترول وغيرها تسهل مهمة الطبيب في التشخيص والعلاج، وكذلك تقدير كمية المكونات الفعالة في الدواء.

وفي مجال الزراعة : يعتمد تحسين خواص التربة وبالتالي المحاصيل على التحاليل الكيميائية التي تجرى على التربة لمعرفة خواصها، من حيث الحموضة والقاعدية، ونوع ونسب العناصر الموجودة بها، وبالتالي يمكن معالجتها بإضافة الأسمدة المناسبة.

وفي مجال الصناعة : لا توجد صناعة إلا وكان التحليل الكيميائي لل خامات والمنتجات مستخدماً فيها لتحديد مدى مطابقتها للمواصفات القياسية.

وفي مجال خدمة البيئة : معرفة وقياس محتوى المياه والأغذية من الملوثات البيئية الضارة وكذلك نسب غازات أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين في الجو.

وهناك من الأمثلة العديدة التي لا يتسع المجال لحصرها التي تقوم أساساً على التحليل الكيميائي الذي يدرس التركيب الكيميائي للمواد

أنواع التحليل الكيميائي :

لو أن لديك عينة من مادة ما يراد تحليلها كيميائياً فيجب التعرف على نوع العناصر المكونة لها ونسبة كل عنصر وكيف تترايط هذه العناصر مع بعضها إلى أن تصل إلى الصيغة الجزيئية للمادة. أو لمجموعة المركبات المكونة للمادة إن كانت مخلوطاً. ويتم التحليل الكيميائي للمادة بنوعين من التحليل :

١- التحليل الوصفي (الكيفي) : Qualitative Analysis

يهدف إلى التعرف على مكونات المادة سواء كانت نقية (ملحاً بسيطاً) أو مخلوطاً من عدة مواد.

٢ التحليل الكمي : Quantitative Analysis

يهدف إلى تقدير نسبة كل مكون من المكونات الأساسية للمادة.

ولا بد من إجراء عمليات التحليل الكيفي أولاً للتعرف على مكونات المادة حتى يمكن اختيار أنسب الطرق لتحليلها كميًا.

التحليل الكيميائي الوصفي (الكيفي أو النوعي) Qualitative Chemical Analysis

ذكرنا أن التحليل الوصفي يهدف إلى التعرف على مكونات المادة سواء كانت مادة نقية أو مخلوطاً من عدة مواد. فإذا كانت مادة نقية فإنه يمكن التعرف عليها من ثوابتها الفيزيائية مثل درجة الانصهار ودرجة الغليان والكتلة المولية .. إلخ.

وإذا كانت مخلوطاً فيجب أولاً إجراء فصل المواد النقية كل على حدة ثم الكشف عنها بالطرق الكيميائية باستخدام الكواشف المناسبة.

وعلى ذلك فالتحليل الكيميائي الوصفي : عبارة عن سلسلة من التفاعلات المختارة المناسبة تجرى للكشف عن نوع المكونات الأساسية لمادة على أساس التغيرات الحادثة في هذه التفاعلات. ويضم التحليل الكيميائي الوصفي فرعين :

أ تحليل المركبات العضوية :

يتم فيها الكشف عن العناصر والمجموعات الوظيفية الموجودة بغرض التعرف على المركب.

ب- تحليل المركبات غير العضوية :

يتم فيها التعرف على الأيونات التي يتكون منها المركب غير العضوي. ويشمل الكشف عن الكاتيونات (الشق القاعدي) والأنيونات (الشق الحامضي).

وسنكتفى في دراسة التحليل الوصفي على الكشف عن الكاتيونات والأنيونات في المركبات غير العضوية.

أ) الكشف عن الأنيونات (الشق الحامضي)

يمكن تقسيم الأنيونات إلى ثلاثة مجموعات لكل منها كاشف معين وهذه المجموعات هي :

١- مجموعة أنيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف.

٢- مجموعة أنيونات حمض الكبريتيك المركز.

٣- مجموعة أنيونات محلول كلوريد الباريوم.

١- مجموعة أنيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف

وتشمل هذه المجموعة أنيونات الكربونات CO_3^{2-} والبيكربونات HCO_3^- والكبريتيت SO_3^{2-} والكبريتيد S^{2-} والثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ والنتريت NO_2^- . ويعتمد أساس هذا الكشف على أن حمض الهيدروكلوريك أثبت من الأحماض التي اشتقت منها هذه الأنيونات وعند تفاعل الحمض مع أملاح هذه الأنيونات فإن الحمض الأكثر ثباتاً يطرد هذه الأحماض الأقل ثباتاً والسهولة التطاير أو الانحلال على هيئة غازات يمكن التعرف عليها بالكاشف المناسب ويفضل التسخين الهين الذي يساعد على طرد الغازات. ويوضح الجدول التالي النواتج الغازية الناتجة من فعل حمض الهيدروكلوريك المخفف على هذه الأنيونات والكشف عنها.

١ مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف :

التجربة الأساسية : الملح الصلب + حمض الهيدروكلوريك المخفف



يكون رائحة أمونياك عند تسخين محلول كربونات الصوديوم

في حمض الهيدروكلوريك المخفف

يحدث فوران ويصدر غاز ذو رائحة كبريت

الكربون الذي يعكس ماء البحر الرائق

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgSO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCO}_3$

$\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_2_{(g)}$

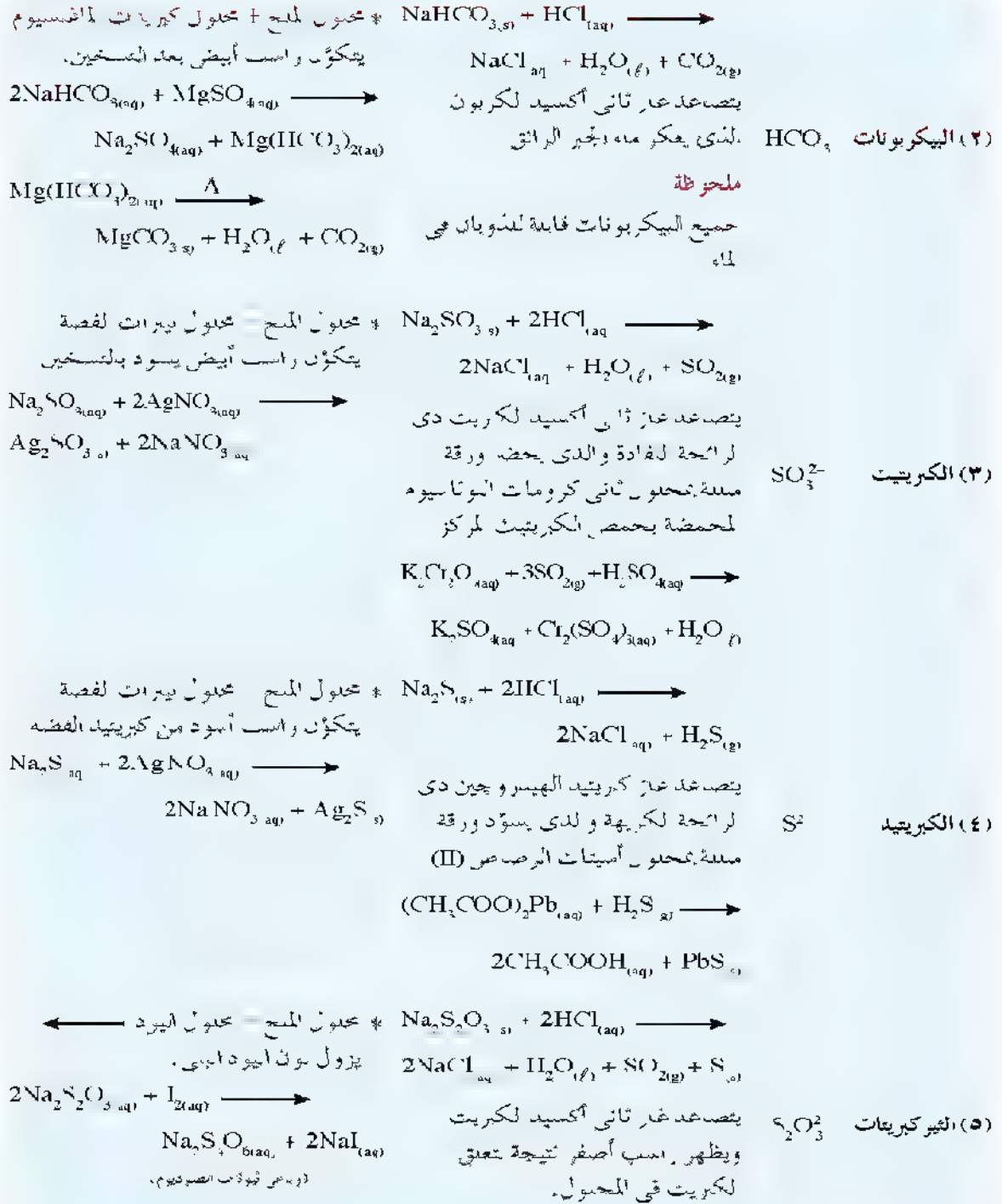
مرور الغاز لفترة قصيرة short time حتى لا تتحول كربونات الكالسيوم إلى بيكربونات الكالسيوم فيختفي الرائحة

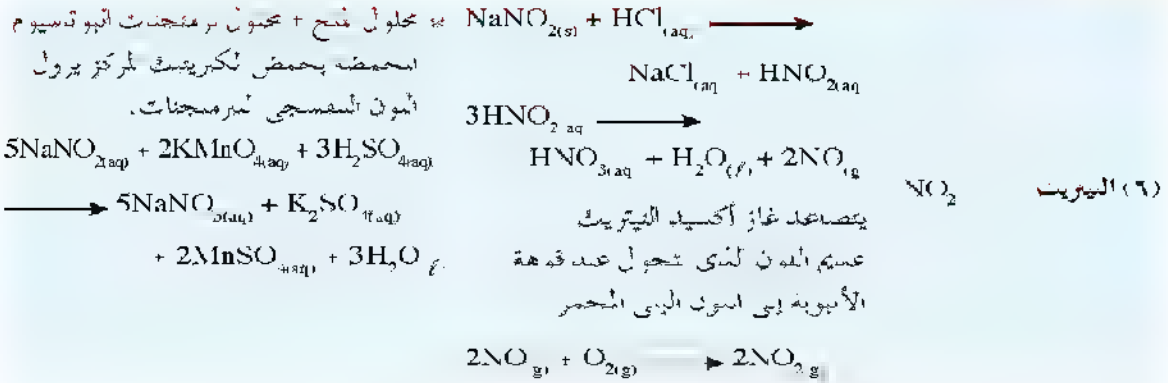
جميع كربونات الفلزات لا تذوب في ماء عند تسخينها وتنتج غازات مختلفة

كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم

وتذوب جميعها في الأحماض.

الباب الثاني : التحليل الكيميائي





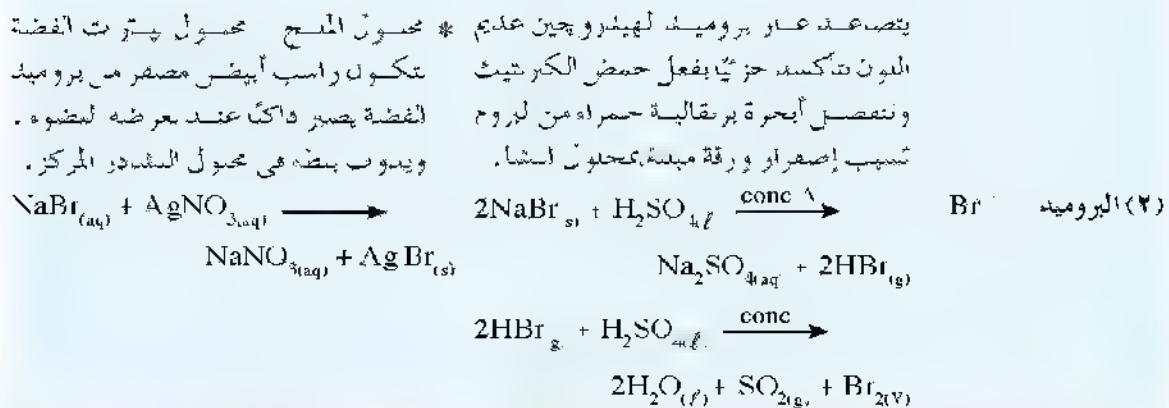
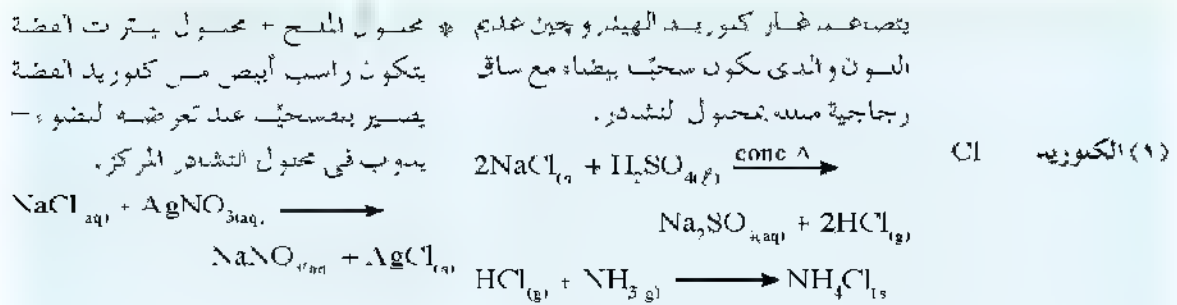
٢- مجموعة حمض الكبريتيك المركز

* تشمل هذه المجموعة الأنيونات الآتية :

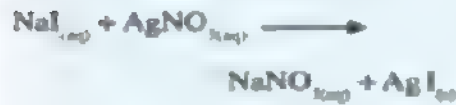
الكلوريد (Cl) البروميد (Br) اليوديد (I) = النترات (NO₃)

يعتمد الكشف على أن حمض الكبريتيك المركز أكثر ثباتاً من الأحماض التي تشتق منها هذه الأنيونات.
فعند إضافة حمض الكبريتيك المركز لأصباح هذه الأنيونات ثم التسخين تنفصل هذه الأحماض في
صورة غازية يمكن الكشف عنها بالكواشف المناسبة.

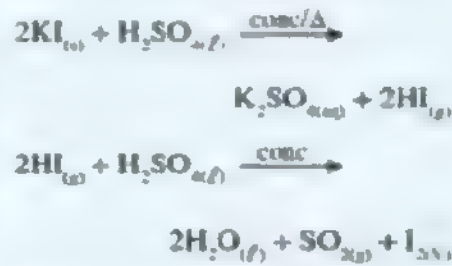
* التجربة الأساسية : الملح الصلب + حمض الكبريتيك المركز ثم التسخين إذا لزم الأمر :



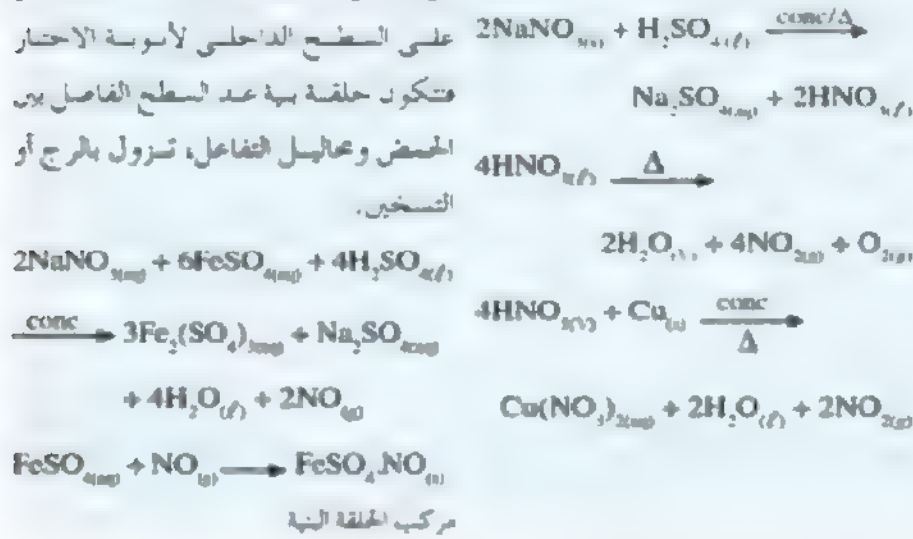
يتساعد عار يوديد الهيدروجين على اللون * محلول الملح + محلول نترات الفضة يتأكسد حر، منه بسرعة بواسطة حمض الكبريتيك وتفصل منه أبخرة اليود تظهر بلونها البنفسجي عند التسخين وتسبب زُرقة ورقة مبللة بمحلول النشا.



١٠ (٣) اليوديد



تتساعد أبخرة من ثاني أكسيد النتروجين * اختبار حلقة البنية نتحة لتحلل حمض النتريك انفصل ونرداد كثافة الأبخرة عند بصافة قليل من خراطة النحاس.

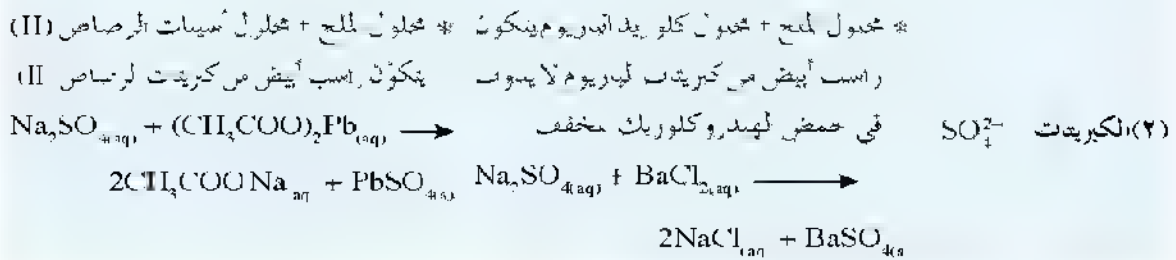
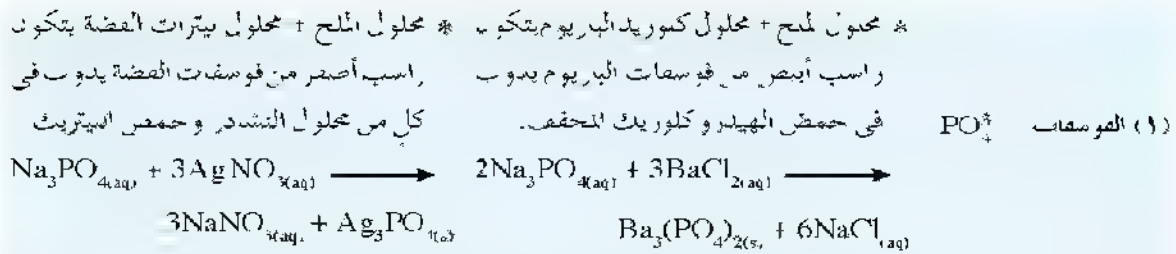


(٤) النترات NO₃

مركب الحلقة البنية

٣- مجموعة محلول كلوريد الباريوم

* تشمل هذه المجموعة أنيونات الفوسفات (PO_4^{3-}) والكبريتات (SO_4^{2-})
أنيونات هذه المجموعة لا تتفاعل مع أيًا من حمض HCl المخفف أو حمض H_2SO_4 المركز ولكن هذه الأنيونات تعطي محاليل أملاحها. راسبًا مع محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$



ب) الكشف عن الشق القاعدي في الأملاح البسيطة

يعتبر الكشف عن الشق القاعدي أكثر تعقيداً من الكشف عن الشق الحامضي وذلك لكثرة عدد الشقوق القاعدية وللتداخل فيما بينها. علاوة على إمكانية وجود الشق الواحد في أكثر من حالة تأكسد.

وكما تقسم الشقوق الحامضية إلى عدة مجموعات. تقسم أيضًا الشقوق القاعدية إلى ست مجموعات تسمى المجموعات التحليلية وكل مجموعة من الشقوق القاعدية كاشف معين يسمى بكاشف المجموعة. ويعتمد هذا التقسيم على اختلاف ذوبان أملاح هذه الفلزات في الماء، فمثلاً كلوريدات فلزات المجموعة التحليلية الأولى وهي كلوريدات الفضة (I) والزرنيق (I) والرصاص (II) شحيحة الذوبان في الماء، لذا ترسب هذه الفلزات على هيئة كلوريدات بإضافة كاشف المجموعة وهو حمض الهيدروكلوريك المخفف. وسوف نتناول أمثلة من بعض هذه المجموعات التحليلية الست.

المجموعة التحليلية الثانية :

يمكن ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية على هيئة كبريتيدات في الوسط الحامضي. ويتم ذلك بإذابة الملح في الماء وإضافة حمض هيدروكلوريك مخفف ليصير المحلول حامضيًا ثم يمرر فيه غاز كبريتيد الهيدروجين - أحد كاتيونات هذه المجموعة أيون النحاس (II).

الكشف عن أيون النحاس (II) :

محلول ملح النحاس (II) كاشف المجموعة ($HCl + H_2S$) يتكون راسب أسود من كبريتيد النحاس (II) يذوب في حمض النيتريك الساخن.



المجموعة التحليلية الثالثة :

ترسب كاتيونات هذه المجموعة على هيئة هيدروكسيدات بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم وذلك عندما لا تكون مختلطة بكاتيونات أخرى. وستدرس من كاتيونات هذه المجموعة التحليلية كاتيونات الألومنيوم والحديد (II)، والحديد (III).

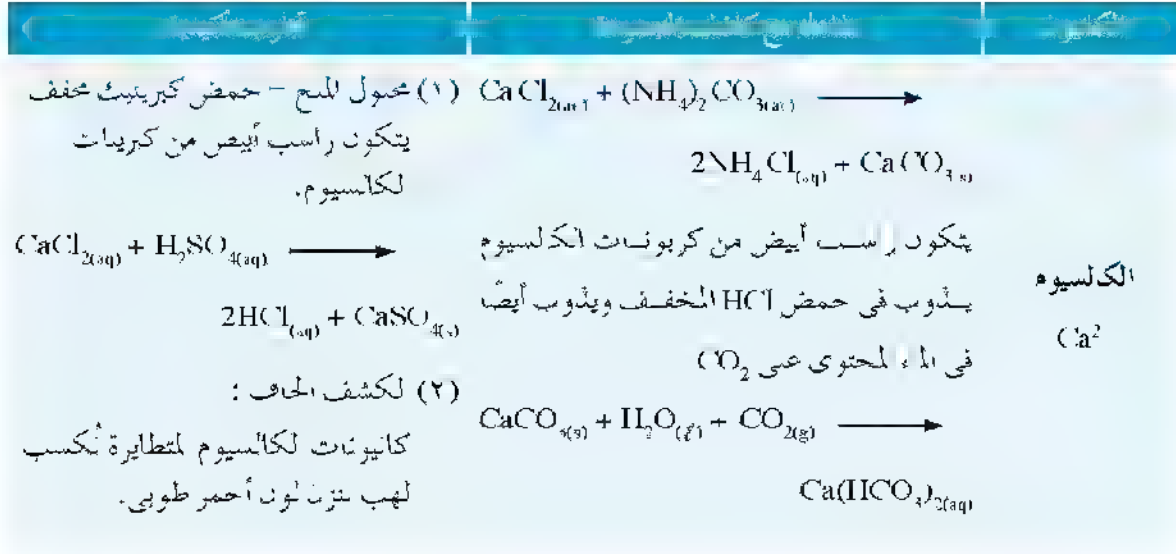
التجربة الأساسية : محلول الملح + كاشف المجموعة (هيدروكسيد الأمونيوم).

<p>محلول الملح ، محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب أبيض جيلاتيني من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب في وفرة من هيدروكسيد الصوديوم مكوناً أمينات الصوديوم.</p> $Al_2(SO_4)_3(aq) + 6NaOH(aq) \longrightarrow 3Na_2SO_4(aq) + 2Al(OH)_3(s)$ $Al(OH)_3(s) + NaOH(aq) \longrightarrow NaAlO_2(aq) + 2H_2O(l)$	<p>$Al_2(SO_4)_3(aq) + 6NH_4OH(aq) \longrightarrow 3(NH_4)_2SO_4(aq) + 2Al(OH)_3(s)$</p> <p>يتكون راسب أبيض جيلاتيني من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب في الأحماض المخففة وفي محلول الصودا الكوب.</p>	<p>الألومنيوم Al^{3+}</p>
<p>محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب أبيض مخضر من هيدروكسيد الحديد (II).</p> $FeSO_4(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + Fe(OH)_2(s)$	<p>$FeSO_4(aq) + 2NH_4OH(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) + Fe(OH)_2(s)$</p> <p>يتكون راسب أبيض يتحول إلى أبيض مخضر المعرض للهواء و يذوب في الأحماض.</p>	<p>الحديد (II) Fe^{2+}</p>
<p>محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب بني محمر من هيدروكسيد الحديد (III).</p> $FeCl_3(aq) + 3NaOH(aq) \longrightarrow 3NaCl(aq) + Fe(OH)_3(s)$	<p>$FeCl_3(aq) + 3NH_4OH(aq) \longrightarrow 3NH_4Cl(aq) + Fe(OH)_3(s)$</p> <p>يتكون راسب جيلاتيني لونه بني محمر يذوب في الأحماض.</p>	<p>الحديد (III) Fe^{3+}</p>

المجموعة التحليلة الخامسة :

ترسب كاتيونات هذه المجموعة على هيئة كربونات بإضافة محلول كربونات الأمونيوم.
وسوف ندرس من كاتيونات هذه المجموعة كاتيون الكالسيوم.

التجربة الأساسية : محلول الملح + كاشف المجموعة (محلول كربونات الأمونيوم).



ثانياً: التحليل الكمي : Quantitative analysis

١- التحليل الحجمي : Volumetric Analysis

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجوم المواد المراد تقديرها وفي هذا النوع من التحاليل فإن حجماً معلوماً من المادة المراد تقدير تركيزها يضاف إليه محلول من مادة معلومة التركيز حتى يتم التفاعل الكامل بين المادتين . ويعرف المحلول معلوم التركيز بالمحلول القياسي . وتعرف عملية تعيين تركيز حمض أو (قاعدة) بمعلومية الحجم اللازم منه للتعاادل مع قاعدة أو (حمض) معلوم الحجم والتركيز بالمعايرة

ولاختيار المحلول القياسي يجب معرفة التفاعل المناسب الذي يتم بين محلولي المادتين . وهذه التفاعلات قد تكون :

- (١) - تفاعلات تعادل وتستخدم في تقدير الأحماض والقواعد .
- (٢) - تفاعلات أكسدة واختزال وتستخدم في تقدير المواد المؤكسدة والاختزلة .
- (٣) - تفاعلات الترسيب وتستخدم في تقدير المواد التي يمكن أن تعطي نواتج شحيحة الذوبان في الماء .

فإذا كانت المادة المراد تقديرها حامضاً يستخدم في المعايرة محلول قياسي من قلوى أو قاعدة (هيدروكسيد صوديوم أو كربونات صوديوم) وإذا كانت المادة المراد تقديرها ذات خصائص قاعدية يستخدم محلول قياسي معلوم التركيز من الحمض لمعايرتها وهكذا .

وللتعرف على نقطة نهاية التفاعل (End Point) وهي النقطة التي يتم عندها تمام تفاعل التعادل بين الحمض والقاعدة وتستخدم أدلة Indicators لتحديد نقطة نهاية التفاعل بتغير لونها بتغيير وسط التفاعل.

ويبين الجدول الآتي بعض الأدلة المستخدمة في تفاعلات التعادل

الدليل	اللون في الوسط الحامضي	اللون في الوسط القاعدي	اللون في الوسط المتعادل
الميثيل البرتقالي الفينولفثالين عباد الشمس أزرق بروموثيمول	أحمر عديم اللون أحمر أسفر	أسفر أحمر (وردي) أزرق أزرق	برتقالي عديم اللون أرجواني أخضر فاتح

عملية المعايرة

شكل (٢ - ٢)



ويمكن إيضاح ذلك في تقدير محلول من هيدروكسيد الصوديوم مجهول التركيز بالمعايرة مع محلول قياس معلوم التركيز (0.1mol/L) من حمض الهيدروكلوريك حيث ينقل حجم معلوم (25m L) من محلول القلوي إلى دورق مخروطي باستخدام ماصة ويضاف إليه قطرتين من محلول دليل مناسب (محلول عباد الشمس أو أزرق بروموثيمول) وتملئ السحاحة بالمحلول القياسي من حمض الهيدروكلوريك. يضاف محلول الحمض بالتدريج إلى المحلول القلوي شكل (٢ - ٢) حتى يتغير لون الدليل مشيراً إلى نهاية التفاعل (نقطة التعادل) الذي يمكن تمثيله على النحو التالي



فإذا كان حجم الحمض المضاف من السحاحة حتى نقطة تمام التفاعل هو 21mL

$$\frac{\text{الحجم} \times \text{التركيز}}{1000} = \text{هــن عدد المولات من الحمض المضاف}$$

$$\frac{21 \times 0.1}{1000} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

وهذا يعني أن عدد المولات من هيدروكسيد الصوديوم الموجودة هي 25ml من المحلول

$$2.1 \times 10^{-3} \text{ mol} =$$

$$\frac{2.1 \times 10^{-3} \times 1000}{25} = \text{عدد المولات الموجودة في اللتر} = 0.084 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم = 0.084 mol/L
ولتبسيط طريقة الحساب تستخدم العلاقة :

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

حيث : M_a = تركيز الحمض المستخدم (mol/L)

V_a = حجم الحمض المستخدم في المعايرة (ml)

n_a = عدد المولات من الحمض في معادلة التفاعل المتزنة

M_b = تركيز القلوي المستخدم (mol/L)

V_b = حجم القلوي المستخدم في المعايرة (ml)

n_b = عدد المولات من القلوي في معادلة التفاعل المتزنة

وفي المثال السابق فإن :

هيدروكسيد	حمض
الصوديوم	الهيدروكلوريك

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

$$\frac{0.1 \times 21}{1} = \frac{M_b \times 25}{1}$$

$$M_b = \frac{21 \times 0.1}{25} = 0.084 \text{ mol/L}$$

مثال (١) :

أجريت معايرة 20 ml من محلول هيدروكسيد الكالسيوم $[Ca(OH)_2]$ باستخدام حمض هيدروكلوريك 0.5 mol/L وعند تمام التفاعل استهلك 25 ml من الحمض . احسب التركيز المولارى لهيدروكسيد الكالسيوم (mol/L)

الحل



هيدروكسيد الكالسيوم حمض هيدروكلوريك

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

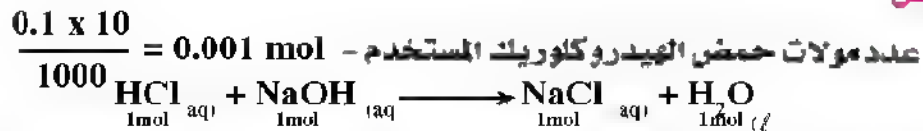
$$\frac{0.5 \times 25}{2} = \frac{M_b \times 20}{1}$$

$$M_b = \frac{25 \times 0.5}{2 \times 20} = 0.3125 \text{ mol/L} = M_b \text{ تركيز هيدروكسيد الكالسيوم}$$

مثال (٢) :

مخلوط من مادة صلبة يحتوى على هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم . لزم معايرة 0.1 g منه حتى تمام التفاعل 10 ml من حمض هيدروكلوريك 0.1 mol/L . احسب النسبة المئوية لهيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط .

الحل



ومن المعادلة المتزنة نجد أن 1 مول من هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع 1 مول من حمض

الهيدروكلوريك وبذلك فإن : عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم = 0.001 mol

الكتلة المولية من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH = 40 \text{ g/mol}$

كتلة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط = $40 \times 0.001 = 0.04 \text{ g}$

نسبة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط = $\frac{0.04}{0.1} \times 100 = 40\%$

٢ - التحليل الكمي الكتلّي : Quantitative analysis

يعتمد التحليل الكتلّي على فصل المكون المراد تقديره . ثم تعيين كتلته وباستخدام الحساب الكيميائي يمكن حساب كميته . ويتم فصل هذا المكون بإحدى طريقتين :

أ- طريقة التطاير

ب- طريقة الترسيب

(أ) طريقة التطاير : Volatilization

تبنى هذه الطريقة على أساس تطاير العنصر أو المركب المراد تقديره وتجرى عملية التقدير أما بجمع المادة المتطايرة وتعيين كتلتها أو بتعيين مقدار النقص في كتلة المادة الأصلية .

مثال محلول ١

إذا كانت كتلة عينة من ملح كلوريد الباريوم المتهدرت $\text{BaCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ هي 2.6903 g . وسفّنت تسخيناً شديداً إلى أن شبتت كتلتها فوجدت 2.2923 g . احسب النسبة المئوية لماء التبخر من الكلوريد المتهدرت ، ثم أوجد الصيغة الجزيئية للملح المتهدرت .
($\text{O} = 16$, $\text{H} = 1$, $\text{Cl} = 35.5$, $\text{Ba} = 137$)

الحل :

$$\text{كتلة ماء التبخر} = 2.6903 - 2.2923 = 0.3989 \text{ g}$$

أي أن 2.2923 g كلوريد باريوم غير متهدرت ترتبط مع 0.398 g ماء تبخر

$$\therefore \text{النسبة المئوية الكتلية لماء التبخر} = \frac{100 \times 0.398}{2.6903} = 14.79\%$$

\therefore الكتلة المولية $\text{BaCl}_2 = (137 + 71) = 208 \text{ g/mol}$ ترتبط مع (س) جم ماء تبخر

$$\therefore \text{س (كتلة ماء التبخر)} = \frac{0.398 \times 208}{2.2923} = 36.114 \text{ g}$$

\therefore الكتلة الجزيئية للماء = $(1 \times 2) + (16 \times 1) = 18 \text{ g/mol}$

$$\therefore \text{عدد مولات جزيئات ماء التبخر} = \frac{36.114}{18} = 2.006 \text{ mol}$$

\therefore الصيغة الجزيئية لكلوريد الباريوم المتهدرت هي $(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

(ب) طريقة الترسيب Precipitation

و تعتمد هذه الطريقة على ترسيب العنصر أو المكون المراد تقديره على هيئة مركب نقي شحيح النوبان في الماء وذو تركيب كيميائي معروف وثابت . ويفصل هذا المركب عن المحلول بالترشيح على ورقة ترشيح عديمة الرماد (نوع من ورق الترشيح يحترق احترقا كاملا ولا يترك أى رماد) . وتنقل ورقة الترشيح وعليها الراسب في بوتقة احتراق وتحرق تماما حتى تتطاير مكونات ورقة الترشيح ويبقى الراسب . ومن كتلة الراسب يمكن تحديد كتلة العنصر أو المركب . مثال ذلك ترسيب الباريوم على صورة كبريتات باريوم .

مثال محلول :

أضيف محلول كبريتات الصوديوم إلى محلول من كلوريد الباريوم حتى تمام ترسيب كبريتات الباريوم وتم فصل الراسب بالترشيح والتجفيف فوجد أن كتلته = 2 g .

احسب كتلة كلوريد الباريوم في المحلول .

$$(O = 16 , S = 32 , Cl = 35.5 , Ba = 137)$$

الحل :

يجب كتابة معادلة التفاعل موزونة ثم تحسب الكتل المولية للمواد المطلوب إيجاد العلاقة بينها وهي هنا كلوريد وكبريتات الباريوم



(1mol)

208g

—————> 233g

xg

—————> 2g

$$1.785g = \frac{2 \times 208}{233} = \text{كتلة كلوريد الباريوم (x)} \therefore$$

التقويم

- ١ - وضح بالمعادلات الرمزية المترنة كيف تميز عمليا بين كل زوج من الأملاح الآتية :
- أ كبرينيت الصوديوم كبريتات الصوديوم
ب كلوريد حديد (II) - كلوريد الحديد (III)
ج نيتريت الصوديوم نترات الصوديوم
د كلوريد الصوديوم كلوريد الألومنيوم
- ٢ - أذكر اسم وصيغة الشق الحامض أو القاعدي الذي أعطى النتائج التالية عند الكشف عنه :
- أ محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم تكون راسب أبيض مخضر
ب محلول الملح + محلول كبريتات الماغنسيوم تكون راسب أبيض بعد التسخين
ج محلول الملح محلول نترات الفضة تكون راسب أصفر لا يذوب في محلول النشادر
- ٣ - أذكر استخدما واحدا لكل من الكواشف التالية مع توضيح إجابتك بالمعادلات الرمزية :
- أ هيدروكسيد الألومنيوم ب كلوريد الباريوم
ج نترات الفضة د برمنجنات البوتاسيوم المحمضة
- ٤ - تخير رقم الإجابة الصحيحة في الحالات الآتية :
- أ محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض لا يذوب في الأحماض :
أ - نترات ب - فوسفات ج - كبريتات د - نيتريت
ب محلول الملح + محلول أسيتات الرصاص (II) يتكون راسب أسود :
أ - كبريتات ب - نترات ج - فوسفات د - كبريتيد
ج محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب بني محمر :
أ - نحاس (II) ب - حديد (III) ج - ألومنيوم د - حديد (II)
د الملح الصلب + حمض هيدروكلوريك يتصاعد غاز نفاذ الرائحة ويتكون راسب أصفر :
أ - كبريتيد ب - كربونات ج - ثيو كبريتات د - كبريتيت
- ٥ - علل ما يأتي موضحا إجابتك بالمعادلات الرمزية كلما أمكن :
- أ يظهر راسب أبيض جيلاتيني ثم يختفى عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج لمحلول كلوريد الألومنيوم .
ب لا يصلح حمض الهيدروكلوريك المخفف للتمييز بين ملح كربونات وبيكربونات الصوديوم .

- ج - يزول اللون البنفسجي لمحلول برمنجانات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك عند إضافة محلول نيتريت البوتاسيوم
- د - تسود ورقة ترشيح مبللة بمحلول أستيات الرصاص (II) عند تعرضها لغاز كبريتيد الهيدروجين
- هـ - تتصاعد أبخرة بنفسجية عند تفاعل حمض الكبريتيك المركز مع يوديد البوتاسيوم والتسخين

٦- تخير من القسم (أ) المناسب لكل شق من القسم (ب) : عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محاليل بعض الأنيونات يتكون راسب :

(ب)	(أ)
الفوسفات	١ - أسود لا يذوب في محلول النشادر المركز
البروميد	٢ - أبيض يذوب في محلول النشادر المركز
الكلوريد	٣ - أبيض مصفر يذوب ببطء في محلول النشادر المركز
الكبريتيد	٤ - أصفر لا يذوب في محلول النشادر
	٥ - أصفر يذوب في حمض النيتريك ومحلول النشادر

٧ - عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محاليل ثلاث أملاح من الكلوريدات يتكون في :

الأول : راسب أبيض جيلاتيني

الثاني : راسب بني محمر

الثالث : راسب أبيض مخضر

ثم أذكر الشق القاعدي للأملاح الثلاث وأكتب معادلات التفاعل

٨ - أضيف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى ثلاث أملاح صلبة فأمكن ملاحظة الظواهر الآتية علما بأن الأملاح الثلاث أملاح لفلز الصوديوم

الأول : تصاعد غاز نفاذ الرائحة يسبب إضرار ورقة ترشيح مبللة بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز

الثاني : تصاعد غاز عديم اللون يتحول قرب فوهة الأنبوبة إلى غاز بني محمر

الثالث : تصاعد غاز عديم اللون نفاذ الرائحة وتعلق مادة صفراء

أذكر الشق الحمضي للأملاح الثلاث وأكتب معادلات التفاعل

- ٩ أجريت معايرة لمحلول هيدروكسيد الصوديوم (25ml) مع حمض الكبريتيك (0.1mol/L) فكان حجم الحمض المستهلك عند نقطة النهاية هي (8ml) . أحسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم .
- ١٠ أحسب حجم حمض الهيدروكلوريك (0.1mol/L) اللازم لمعايرة (20ml) من محلول كربونات الصوديوم (0.5mol/L) حتى تمام التفاعل .
- ١١ أوجد كتلة هيدروكسيد الصوديوم المذابة في (25ml) والتي تستهلك عند معايرة (15ml) من حمض الهيدروكلوريك (0.1mol/L)
- ١٢ أذيب 2 جرام من كلوريد الصوديوم (غير النقي) في الماء وأضيف إليه وفرة من نترات الفضة فترسب 4.628g من كلوريد الفضة . أحسب نسبة الكلور في العينة .

الباب الثالث

الاتزان الكيميائي

الأهداف

في نهاية دراسة الطالب لباب الاتزان الكيميائي ينبغي ان يكون قادرا على ان :

- يعرف النظام المتزن .
- يوضح العوامل التي تؤثر في معدل التفاعل الكيميائي .
- يكتب نص قانون فعل الكتلة .
- يطبق قانون فعل الكتلة على التفاعلات المتزنة ويحسب ثابت الاتزان .
- يحدد العوامل التي تؤثر على حالة الاتزان .
- يكتب نص قاعدة لوشاتيليه .
- يجري بعض الحسابات المتعلقة بالاتزان الكيميائي .
- يوضح مفهوم الاتزان الأيوني .
- يشرح تأين الماء والحاصل الأيوني للماء .
- يوضح مفهوم الأس الهيدروجيني ، الرقم الهيدروجيني ، ودلالته على المحاليل المائية .
- يشرح مفهوم التميؤ ، التحلل المائي ، .
- يوضح مفهوم حاصل الإذابة وتطبيقاته .
- يجري بعض الحسابات المتعلقة بالاتزان الكيميائي .
- يقدر عظمة الخالق في الدقة المتناهية لخلق الكون .
- يقدر جهود العلماء في تقدم علم الكيمياء .

الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium

النظام المتزن هو نظام ساكن على المستوى المرنى ونظام ديناميكي على المستوى غير المرنى .
فإذا وضعت كمية من الماء فى إناء مغلق على موقد نشاهد حدوث عمليتين متضادتين أو متعاكستين هما عمليتا التبخير والتكثيف . فى بداية التسخين يكون معدل تبخير الماء هى العملية السائدة يصحبها زيادة فى الضغط البخارى (هو ضغط بخار الماء الموجود فى الهواء عند درجة حرارة معينة) وتستمر عملية التبخير حتى يتساوى الضغط البخارى مع ضغط بخار الماء المشبع (وهو أقصى ضغط لبخار الماء يمكن أن يتواجد فى الهواء عند درجة حرارة معينة).

وبذلك تحدث حالة اتزان بين سرعة التبخير وسرعة التكثيف ويكون عندها عدد جزيئات الماء التى تتبخر مساو لعدد جزيئات البخار التى تتكثف .



وكما يحدث اتزان فى الأنظمة الفيزيائية يحدث أيضا اتزان فى العديد من التفاعلات الكيميائية ويمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى نوعين هما :
١- تفاعلات تامة (غير انعكاسية) .
٢- تفاعلات انعكاسية .

١ التفاعلات التامة Complete Reactions

فى هذا النوع تسير التفاعلات فى اتجاه واحد غالبا (الاتجاه الطردى تقريبا) حيث يصعب على المواد الناتجة التى تحتوى على غاز أو راسب أن تتحد مع بعضها مرة أخرى لتكوين المواد المتفاعلة فى نفس ظروف إجراء التفاعل.
ومن أمثلة التفاعلات التامة :

أ- عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول نترات الفضة نلاحظ تكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

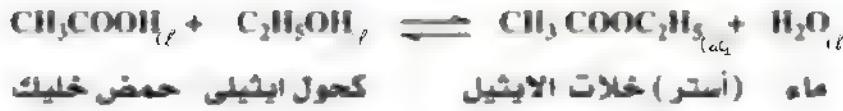


ب - إذا وضع شريط من الماغنسيوم في محلول حمض هيدروكلوريك يتصاعد غاز الهيدروجين .



(٢) التفاعلات الانعكاسية Reversible Reactions:

عند تعادل مول من حمض الخليك مع مول من الكحول الايثيلي فإن المتوقع من معادلة التفاعل الآتية تكون مول من الأستر (أسيئات الايثيل) ومول من الماء.



ولكن إذا اختبرنا محلول التفاعل بورقة عباد الشمس زرقاء نجدها تحمر رغم أن المواد الناتجة من التفاعل متعادلة التأثير على عباد الشمس . فما سبب هذه الحموضة إذن ؟
التفاعل السابق ليس من التفاعلات التامة والتي تسير في اتجاه تكوين النواتج فقط ويعتبر من التفاعلات المنعكسة التي تسير في كلا الاتجاهين الطردى والعكس .

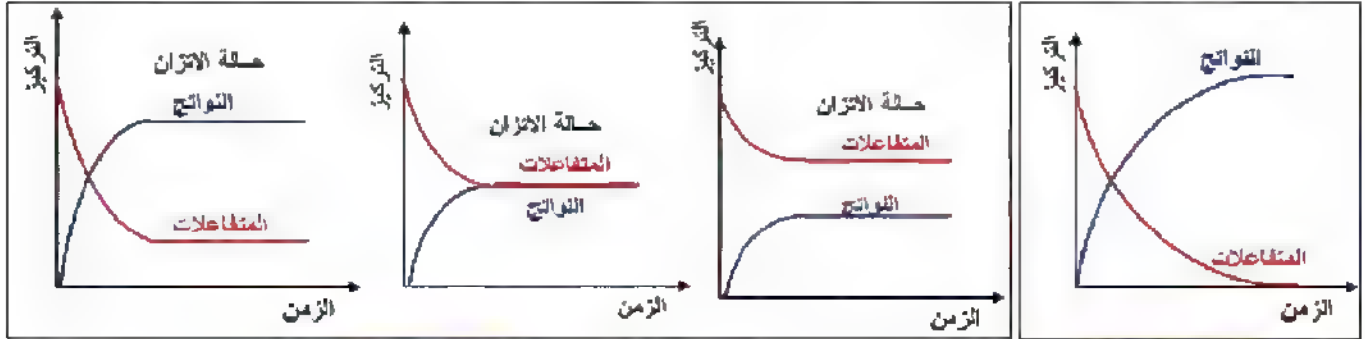


وبالتالى فإن المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل تكون موجودة باستمرار في حيز التفاعل عند الإتزان وهذا يفسر حموضة خليط التفاعل لوجود حمض الخليك.

الانزان الكيميائي في التفاعلات الانعكاسية : هو نظام ديناميكي يحدث عندما يتساوى معدل التفاعل الطردى مع معدل التفاعل العكسى وتثبت تركيزات المتفاعلات والنواتج وبظل الاتزان قائما طالما كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة موجودة في وسط التفاعل (لم يتصاعد غاز ولم يتكون راسب) ومادامت ظروف التفاعل مثل درجة الحرارة أو الضغط ثابتة .

معدل التفاعل الكيميائي
Rate of Chemical Reaction

تقاس سرعة التفاعل الكيميائي بتغير تركيزات المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل في وحدة الزمن ويعبر عن وحدات التركيز بالمول في كل لتر من المحلول وعن الزمن بالدقائق أو الثواني . وأثناء حدوث التفاعل الكيميائي التام نسبياً يقل تركيز المواد المتفاعلة الى أن تستهلك تقريبا ويزداد تركيز المواد الناتجة من التفاعل شكل (٣ - ١) . اما في حالة التفاعلات الانعكاسية فإن زيادة تركيز المواد الناتجة وقلة تركيز المواد المتفاعلة يستمران الى أن يصلا الى حالة اتزان شكل (٣ - ٢) .



شكل (٣ - ٢)

شكل (٣ - ١)

ومن التفاعلات الكيميائية ما ينتهي نسبياً في وقت قصير جداً وهي التفاعلات اللحظية تقريباً مثل تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم حيث ينتج راسب شحيح الذوبان من كلوريد الفضة الأبيض بمجرد خلط المواد المتفاعلة .

وهناك تفاعلات معدلها بطيء نسبياً مثل تفاعل الزيوت النباتية مع الصودا الكاوية لتكوين الصابون والجليسرين وهناك تفاعلات تتطلب حدوثها شهراً عديدة مثل تفاعل تكوين صدأ الحديد .

العوامل التي تؤثر على معدل (سرعة) التفاعل الكيميائي :

تتأثر سرعة التفاعل الكيميائي بعدد من العوامل هي :

- ١- طبيعة المواد المتفاعلة .
- ٢- تركيز المواد المتفاعلة .
- ٣- درجة حرارة التفاعل .
- ٤- الضغط .

٦- الضوء .

٨- العوامل الحفازة .

(١) طبيعة المواد المتفاعلة : يقصد بطبيعة المواد المتفاعلة عاملان مهمان هما :

أ- نوع الترابط في المواد المتفاعلة :

عندما تكون المواد المتفاعلة أيونية مثل تفاعل محلول كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة فإن هذه التفاعلات تكون لحظية وسريعة جداً لأن أيونات المواد المتفاعلة تتفاعل بسرعة بمجرد خلطها. أما التفاعلات التي تتم بين المواد المرتبطة بالروابط التساهمية مثل التفاعلات العضوية فتكون بطيئة عادة

ب- مساحة السطح المعرض للتفاعل :

تلعب درجة تجزئة المادة دوراً مهماً في زيادة سرعة التفاعل. فإذا أحضرت كتلتين متساويتين من فلز الغارصين أحدهما على هيئة مسحوق والأخرى عبارة عن كتلة واحدة ووضعت كلا على حدة في أنبوبة اختبار وأضفت إلى كل أنبوبة حجمين متساويين من حمض الهيدروكلوريك المخفف فلنك تشاهد أن التفاعل في حالة المسحوق ينتهي في وقت أقل من التفاعل في حالة الكتلة الواحدة . أي أنه كلما زادت مساحة السطح المعرض للتفاعل بين المواد المتفاعلة كلما كان معدل التفاعل أسرع .

(٢) تركيز المواد المتفاعلة :

كلما زاد عدد الجزيئات المتفاعلة (أي كلما زاد التركيز) زادت فرص التصادم وزادت سرعة التفاعل .

وقد أوجد العالمان النرويجيان جولدبيرج Guldberg وهاج Waage القانون الذي يعبر عن العلاقة بين سرعة التفاعل الكيميائي وتركيز المواد المتفاعلة وهو ما يعرف بقانون فعل الكتلة .

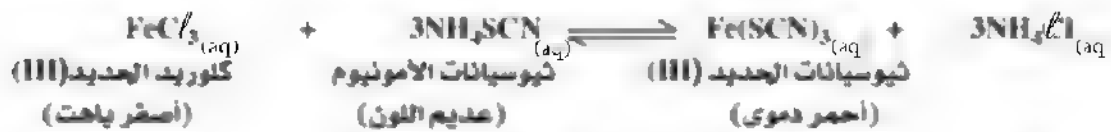
قانون فعل الكتلة Law of Mass Action

يتناول هذا القانون تأثير التركيز على معدل التفاعل وينص على :

عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي تناسباً طردياً مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية لمواد التفاعل (كل مرفوع لأس يساوي عدد مولات الجزيئات أو الأيونات في معادلة التفاعل الموزونة).

ولتوضيح قانون فعل الكتلة يمكنك إجراء التجربة الآتية :

عند إضافة محلول كلوريد الحديد (III) (ذو اللون الأصفر الباهت) تدريجياً إلى محلول ثيوسيانات الأمونيوم (عديم اللون) يصبح لون خليط التفاعل أحمر دموي لتكون ثيوسيانات الحديد (III) ويمكن تمثيل التفاعل بالاتزان التالي :



فإذا أضيف مزيداً من كلوريد الحديد (III) نجد أن لون المحلول يزداد إحمراراً مما يدل على تكوين مزيد من ثيوسيانات الحديد (III) .

وعندما يتساوى معدل التفاعل العكسي (r_2) والطردي (r_1) في التفاعل السابق فإن التفاعل يكون قد وصل إلى حالة اتزان . ويعبر عن كلا المعدلين للتفاعل بما يأتي :

$$r_1 \propto [\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{SCN}]^3$$

$$r_1 = k_1 [\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{SCN}]^3$$

$$r_2 \propto [\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3$$

$$r_2 = k_2 [\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3$$

والأقواس المستطيلة [] تدل على التركيزات بوحدة (Mol/L) أما k_1 ، k_2 فهما ثابتا معدل التفاعل الطردي والعكسي على الترتيب وعند الاتزان يتساوى معدل التفاعلين .

$$r_1 = r_2$$

$$k_1[\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{SCN}]^3 = k_2[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{SCN}]^3}$$

وخارج قسمة $\frac{k_1}{k_2}$ مقدار ثابت يرمز له بالرمز K_c ويعرف بثابت الاتزان لهذا التفاعل .

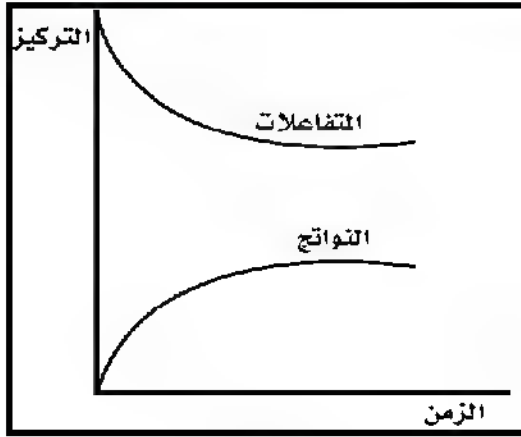
مثال ، احسب ثابت الاتزان للتفاعل



إذا علمت أن تراكيزات اليود والهيدروجين ويوديد الهيدروجين عند الاتزان هي على

الترتيب 1.563 , 0.221 , 0.221 mol/L

الحل :



شكل (٣ - ٣)

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$K_c = \frac{(1.563)^2}{0.221 \times 0.221} = 50$$

ويلاحظ ما يلي :

- (أ) القيم الصغيرة لثابت الاتزان ($K_c < 1$) تعني أن حاصل ضرب تراكيز النواتج (في البسط) أقل من حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة (في المقام) (كل مرفوع لأس عدد مولاته) مما يعني أن التفاعل لا يسير بشكل جيد نحو تكوين النواتج وأن التفاعل العكسي له دور فعال - شكل (٣ - ٣) .
- مثال ذلك ذوبانية كلوريد الفضة في الماء :



- قيمة K_c في التفاعل السابق تدل على أن كلوريد الفضة شحيح الذوبان في الماء .
- (ب) القيم الكبيرة لثابت الاتزان ($K_c > 1$) تعني أن التفاعل يستمر إلى قرب نهايته - أي أن التفاعل الطردى هو السائد تقريباً ، مثال لذلك تفاعل الكلور مع الهيدروجين :



- (ج) لا يكتب تركيز الماء النقي كمذيب أو المواد الصلبة أو الرواسب في معادلة حساب ثابت الاتزان حيث أنها تعتبر ذات تركيز ثابت بوجه عام مهما اختلفت كميتها لأن قيمتها لا تتغير بدرجة ملموسة .
- (د) القيمة العددية لثابت الاتزان لا تتغير بتغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عند نفس درجة الحرارة .

(٢) تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل :

يمكن تفسير تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي في ضوء نظرية التصادم التي تفترض أنه يشترط لحدوث التفاعل الكيميائي أن تصطدم جزيئات المواد المتفاعلة بحيث تكون الجزيئات المتصادمة ذات السرعات العالية جدا فقط هي التي تتفاعل لأن طاقتها الحركية العالية تمكنها من كسر الروابط في الجزيئات فيحدث التفاعل الكيميائي. وعلى ذلك لابد أن يمتلك الجزيء حد أدنى من الطاقة الحركية لكي يتفاعل عند الاصطدام ، ويسمى هذا الحد الأدنى بطاقة التنشيط .

وتعرف **طاقة التنشيط** ، بأنها الحد الأدنى من الطاقة التي يجب أن يمتلكها الجزيء لكي يتفاعل عند الاصطدام . وتسمى الجزيئات ذات الطاقة الحركية المساوية لطاقة التنشيط أو تفوقها بالجزيئات المنشطة . ونستنتج من هذه النظرية أن زيادة درجة الحرارة يزيد نسبة الجزيئات المنشطة وبالتالي يزيد معدل التفاعل الكيميائي . وقد وجد أن كثيرا من التفاعلات الكيميائية تتضاعف سرعتها تقريبا إذا ارتفعت درجة الحرارة بمقدار عشر درجات مئوية .

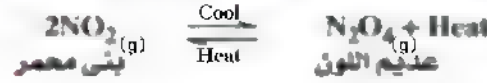
تجربة لايتنام : تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل مبرد

- إذا أحضرنا دورق زجاجي يحتوي غاز ثاني أكسيد النيتروجين المعروف بلونه البنّي المحمر ووضعناه في إناء به مخلوط مبرد ، نجد أن حدة اللون تخف تدريجيا حتى يزول اللون البنّي المحمر شكل (٢-١)



وإذا أخرج الدورق من المخلوط المبرد ثم ترك ليعود إلى درجة حرارة الغرفة (25 °C) نجد أن اللون البنّي المحمر يبدأ في الظهور ولا يلبث أن يعود إلى ما كان عليه وتزداد درجة

اللون كلما ارتفعت درجة الحرارة ويمكن تمثيل ما حدث بالإتزان التالي :



نستنتج من التجربة السابقة أن إزاحة (امتصاص) الحرارة من تفاعل متزن طارد للحرارة ينتج عنها سير التفاعل في الاتجاه الطردى الذي ينتج فيه حرارة .

٤- تأثير الضغط :

تجدر الإشارة إلى أن تركيز المواد في المعاليل يعبر عنها عادة بالمولية ويتم التعبير عنها بوضع المادة بين قوسين مربعين [] أما إذا كانت المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه في الحالة الغازية فإن التعبير عن التركيز يتم عادة باستخدام ضغطها الجزئي . وعلى سبيل المثال يحضر غاز النشادر في الصناعة من عنصريه طبقاً للتفاعل التالي :



نلاحظ أن : 4 mol من الجزيئات تتفاعل لينتج 2 mol من جزيئات النشادر أي أن تكوين النشادر يكون مصحوباً بنقص في عدد المولات. وبالتالي ينقص في الحجم. وقد وجد أنه بالضغط والتبريد يزداد معدل تكون غاز النشادر. نستنتج من المثال السابق أن زيادة الضغط أو التبريد على تفاعل غازي متزن تجعله ينشط في الاتجاه الذي يقل فيه الحجم.

ويعبر عن ثابت الاتزان في التفاعلات الغازية (مثل تفاعل تحضير غاز النشادر من عنصريه) بالرمز K_p للدلالة على تركيز المواد معبراً عنه بالضغط الجزئي.

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2}) \times (P_{\text{H}_2})^3}$$

وكما هو الحال في K_c فإن قيمة K_p للتفاعل لا تتغير بتغير الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة أو الناتجة في نفس درجة الحرارة ويكون الضغط الكلي للتفاعل هو مجموع الضغوط الجزئية للغازاته

مثال : أحسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل :



إذا كان ضغط الغاز NO_2 2 atm ، الغاز O_2 1 atm ، الغاز N_2 0.2 atm

الحل :

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2}) \times (P_{O_2})^2} = \frac{(2)^2}{0.2 \times 1^2} = 20$$

∴ ثابت الاتزان = 20

من جملة المشاهدات السابقة وغيرها استطاع العالم الفرنسي "Le Chatelier" أن يضع قاعدة تعرف باسمه وهي تصف تأثير العوامل المختلفة من تركيز وحرارة وضغط على الأنظمة المتزنة .

قاعدة لو شاتلييه · Le Chatelier Principle

إذا حدث تغير في أحد العوامل المؤثرة على نظام في حالة اتزان مثل التركيز ، الضغط ، درجة الحرارة فإن النظام ينشط في الاتجاه الذي يقلل أو يلغي تأثير هذا التغير .

(٥) تأثير العوامل الحفازة :

علمت مما سبق أن التفاعلات البطيئة تحتاج إلى تسخين لكي تسير بمعدل أسرع ولكن إذا كنا بصدد تطبيق هذه التفاعلات في الصناعة فإن تكاليف الطاقة اللازمة للتسخين لإحداث هذه التفاعلات ستكون عالية مما يؤدي إلى رفع أسعار السلع المنتجة لتحميل تكاليف الطاقة على أسعارها .

ومن هنا يبرز دور الكيميائي في المصنع الذي يتضمن البحث عن أفضل السبل لزيادة الإنتاج وتحسينه بأقل التكاليف . وقد وجد أن معظم التفاعلات البطيئة يمكن إتمامها باستعمال مواد تزيد من معدلها دون الحاجة لزيادة درجة الحرارة . وتعرف هذه المواد بالعوامل الحفازة Catalysts .

ويعرف العامل الحفاز بأنه مادة يلزم منها القليل لتغير معدل التفاعل الكيميائي دون أن تتغير أو تغير من وضع الاتزان .

ويقوم العامل الحفز بتقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل فهو يسرع التفاعل العكسي والطردى في نفس الوقت .

وتستخدم الحفازات في أكثر من 90% من العمليات الصناعية مثل صناعة الأسمدة والبتروكيماويات والأغذية . وتوضع في المحولات الحفزية المستخدمة في شاحنات السيارات لتحويل غازات الاحتراق الملوثة للجو إلى نواتج آمنة والحفازات هي عناصر فلزية أو أكاسيدها أو مركباتها . وتعمل الانزيمات (وهي جزيئات من البروتين تتكون في الخلايا الحية) كموامل حفز للعديد من العمليات البيولوجية والصناعية .

(٦) تأثير الضوء :

تتأثر بعض التفاعلات الكيميائية بالضوء ويعتبر التمثيل الضوئي مثالا لذلك حيث يقوم الكلوروفيل في النبات بامتصاص الضوء وتكوين الكربوهيدرات في وجود ثاني أكسيد الكربون والماء . كما أن أفلام التصوير تحتوى على بروميد فضة في طبقة جيلاطينية وعندما يسقط الضوء عليها فإنه يعمل على اكتساب أيون الفضة الموجب للإلكترون من أيون البروميد السالب ليتحول إلى فضة ويمتص البروم المتكون في الطبقة الجيلاتينية وكلما زادت شدة الضوء زادت كمية الفضة المتكونة .



الاتزان الأيوني

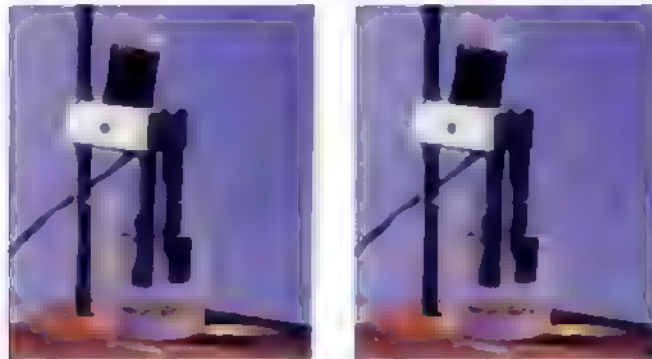
تطبيقات قانون فعل الكتلة على حالات الاتزان الأيوني :

أولاً ، المحاليل الإلكتروليتية :

هناك مواد سلبية متأينة تماماً مثل كلوريد الصوديوم وعند ذوبان مثل هذه المواد في الماء فإنها تتفكك إلى أيوناتها الموجبة والسالبة ومحاليل هذه المواد موصلة جيدة للتيار الكهربى . وتعرف هذه المواد بالمركبات الأيونية حيث وترتبط أيوناتها الموجبة والسالبة بقوة الجذب الإلكتروليتية .

أما المركبات التساهمية فتكون الروابط بين ذراتها تساهمية مثل غاز كلوريد الهيدروجين الجاف وحمض الخليك النقى . وفى وجود الماء تتأين هاتان المادتان . غير أن غاز كلوريد الهيدروجين يكون تأينه 100% تقريباً بينما حمض الخليك يكون تأينه محدوداً جداً . ويمكن الاستدلال على ما سبق بإجراء التجارب التالية :

تجربة (١) : اختبار التوصيل الكهربى لـ حمض الخليك النقى (الثلجى) وغاز كلوريد الهيدروجين الذائب فى البنزين باستخدام الجهاز المبين بالشكل (٥-٣) . تشاهد أن المصباح لا يضىء فى كلتا الحالتين مما يدل على أن كلا المحلولين لا يحتوى على أيونات تعمل على توصيل التيار .



شكل (٥-٣)

تجربة (٢) : أذيب 0.1 mol من غاز كلوريد الهيدروجين فى 1 L من الماء وبالمثل أذيب 0.1 mol من حمض الخليك النقى فى 1 L من الماء وبذلك يكون لديك محلولان متساويان فى التركيز من حمض الخليك وحمض الهيدروكلوريك . اختبار التوصيل الكهربى لهذين المحلولين

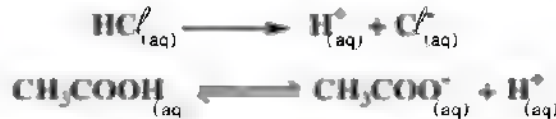
تشاهد أن المصباح يضيء بشدة مع حمض الهيدروكلوريك ويضيء اضاءة خافتة مع حمض الخليك مما يدل على أن الأول يحتوى على وفرة من الأيونات بخلاف الثانى .

تجربة (٢) : اختبر تأثير تخفيف كلا المحلولين السابقين على توصيل التيار الكهربى (شدة اضاءة المصباح) وذلك بتخفيفهما إلى 0.01 mol/L - 0.001 mol/L . ولاحظ ما يحدث .
تلاحظ أن شدة اضاءة المصباح لا تتأثر بتخفيف حمض الهيدروكلوريك بينما تزداد بتخفيف حمض الخليك .

الاستنتاج : نستنتج من جملة التجارب السابقة :

أن المركبات التساهمية مثل غاز كلوريد الهيدروجين الجاف وحمض الخليك (الاسيتيك) النقى تتأين فى وجود الماء ويكون تأين كلوريد الهيدروجين تأينا تاما بينما تأين حمض الخليك (الاسيتيك) محدودا جدا . وهذا يعكس التوصيل الجيد لمحلول الحمض الأول للتيار الكهربى ويكون التوصيل الردى لمحلول الحمض الثانى . ولذلك لا يتأثر تأين حمض الهيدروكلوريك بالتخفيف بينما يزداد تأين حمض الخليك بالتخفيف دلالة على وجود جزيئات من الحمض لم تتأين .

وعلى ضوء المشاهدات السابقة يمكن تمثيل تأين كلا من العاضين كما يلى :



والجدول التالى يبين قيم ثابت التأين لبعض الأحماض الضعيفة .
وترتب الأحماض الضعيفة تنازليا تبعا لتناقص قوتها بدلالة ثابت تأينها (K_a)

اسم الحمض	الصيغة الجزيئية	ثابت التأين (K_a)
حمض الكبريتوز	H_2SO_3	1.7×10^{-2}
حمض الهيدروفلوريك	HF	6.7×10^{-4}
حمض النيتروز	HNO_2	5.1×10^{-4}
حمض الخليك (الاسيتيك)	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
حمض الكربونيك	H_2CO_3	4.4×10^{-7}
حمض البوريك	H_3BO_3	5.8×10^{-10}

(الجدول للإطلاع فقط)

لا يوجد أيون الهيدروجين (البروتون) الناتج من تأين الأحماض في محاليلها المائية منفردا ولكنه ينجذب إلى زوج الإلكترونات الحر الموجود على ذرة أكسجين أحد جزيئات الماء ويرتبط مع جزيء الماء برابطة تناسقية ويعرف هذا البروتون بالبروتون الممعد Hydrated أو أيون الهيدرونيوم ويرمز له بالرمز H_3O^+ .



ويمكن بلورة المفاهيم السابقة كما يلي :

التأين : هو عملية تحول جزيئات غير متأينة إلى أيونات .

التأين التام : هو عملية تحول كل الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات، وتحدث في الإلكتروليتات القوية

التأين الضعيف : هو عملية تحول جزء ضئيل من الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات ويحدث في الإلكتروليتات الضعيفة. وتوجد في المحلول باستمرار حالتان متعاكستان هما تفكك الجزيئات إلى أيونات واتحاد الأيونات لتكوين جزيئات فتنشأ حالة اتزان بين الأيونات والجزيئات غير المفككة ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة

(∞)



مادة إلكتروليتيّة ضعيفة

أيونات حرة

ويعرف هذا النوع من الاتزان بالاتزان الأيوني :

الاتزان الأيوني : ينشأ هذا النوع من الاتزان في محاليل الإلكتروليتات الضعيفة بين جزيئاتها و الأيونات الناتجة عنها .

ولا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على محاليل الإلكتروليتات القوية لأن محاليلها تامة التأين. وقد تمكن «استفالد» عام 1988 من إيجاد العلاقة بين درجة التفكك أو التأين ألفا (∞) والتركيز (C) mol/L لمحاليل الإلكتروليتات الضعيفة.

إثبات قانون استوالد Ostwald

نترض أن لدينا مولاً واحداً من حمضاً ضعيفاً أحادي البروتون صيغته الافتراضية HA. عند إذابته في الماء يتفكك عدد من جزيئاته تبعاً للمعادلة :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا النظام المتزن فإن :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

حيث تمثل $[H^+]$ ، $[A^-]$ ، $[HA]$ تركيزات كل من الأيونات الناتجة وجزيئات الحمض غير المتأينة عند حالة الاتزان K_a وهو ثابت تأين أو تفكك الحمض. فإذا افترضنا أن مولاً واحداً من الحمض الضعيف (HA) قد أذيب في (V) لتر من المحلول فعند الاتزان تكون :

$$\text{درجة التفكك} = \frac{\text{عدد المولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الكلية قبل التفكك}}$$

فإذا كانت عدد المولات المتفككة (α) مول يكون عدد المولات غير المتفككة من HA $(1 - \alpha)$ مول وعدد مولات كل من H^+ و A^- الناتجة $= \alpha$ مول .

$$\text{وحيث أن التركيز (C)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر (V)}}$$

تكون تركيزات المواد عند الاتزان بالمول لتر هي :



$$\frac{(1-\alpha)}{V} \quad \frac{\alpha}{V} \quad \frac{\alpha}{V}$$

وبالتعويض في معادلة قانون فعل الكتلة فإن :

$$K_a = \frac{\left[\frac{\alpha}{V}\right] \left[\frac{\alpha}{V}\right]}{\left[\frac{1-\alpha}{V}\right]} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

وتعرف هذه العلاقة بقانون استفال للتحفيز وهو يبين العلاقة الكمية بين درجة التأيين (α) ودرجة التحفيز ويتضح منها :

«أنه عند ثبوت درجة الحرارة فإن درجة التأيين (α) تزداد بزيادة التحفيز» (تظل قيمة K_a ثابتة)، وفي حالة الألكتروليتات الضعيفة فإن درجة التأيين (α) تكون صغيرة بحيث يمكن إهمالها وعليه فإن القيمة ($1-\alpha$) يمكن اعتبارها تساوي الواحد تقريبا وتصبح العلاقة :

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V}$$

وحيث أن تركيز الحمض الضعيف (C_a) = $\frac{1}{V}$ mol/L

فيمكن كتابة المعادلة السابقة على النحو التالي :

$$K_a = \alpha^2 \times C_a \quad \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$$

أي كلما زاد التحفيز (قل التركيز) زادت درجة التفكك والعكس صحيح .

مثال : احسب درجة التفكك في محلول 0.1 mol/L من حمض

الهيدروسيانيك HCN عند 25°C علما بأن ثابت تأين الحمض $K_a = 7.2 \times 10^{-10}$

الحل :



بتطبيق قانون (استفال)

$$K_a = \alpha^2 \times C_a$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{7.2 \times 10^{-10}}{0.1}} = 8.5 \times 10^{-5}$$

حساب تركيز أيون الهيدرونيوم للأحماض الضعيفة :

عندما يتفكك حمض ضعيف مثل حمض الخليك (تركيزه C_a) في الماء حسب المعادلة :



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

فإن ثابت التفكك لهذا التفاعل = K_a

ومن المعادلة السابقة فإن مقدار ما ينتج من أيونات الخلات CH_3COO^- يساوي مقدار ما

ينتج من أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

وبذلك فإن قيمة ثابت الاتزان :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ونظراً لأن الحمض ضعيف فإن ما يتفكك منه مقدار ضئيل (α) يمكن إهماله ومن ذلك

فإن تركيز حمض الخليك عند الاتزان ($C_a - \alpha$) = تركيز حمض الخليك الأصلي (C_a)

وبالتعويض في قانون ثابت الاتزان :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_a \times K_a}$$

مثال :

احسب تركيز أيون الهيدرونيوم في محلول 0.1mol/L حمض خليك عند 25 C

علماً بأن ثابت تأين الحمض 1.8×10^{-5} .

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_a \times K_a}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.1 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.342 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

حساب تركيز أيون الهيدروكسيل للقواعد الضعيفة :

القواعد التي تتأين في المحلول المائي جزئياً تسمى قواعد ضعيفة ويمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيل بنفس طريقة حساب تركيز أيون الهيدرونيوم السابق ذكرها وعلى سبيل المثال فإن النشادر الهيدريد قاعده عند ذوبانه في الماء يكون هيدروكسيد امونيوم وهو قلوي ضعيف



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

وتبين معادلة التآين السابقة تكوين مول واحد من كل من أيوني NH_4^+ والهيدروكسيل .

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]}$$

ونظراً لأن ثابت تفكك النشادر صغير فإن جزءاً قليلاً جداً منه يتفكك وعند الاتزان فإن

تركيز الامونيا المتبقية $[NH_3]$ يساوي تركيز الامونيا الأصلية (C_b) .

$$[OH^-] = \sqrt{C_b \times K_b} \quad , \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

ثانياً : تأين الماء :

الماء النقي الكتروليت ضعيف يوصل التيار الكهربى توصيلاً ضعيفاً ويعبر عن تأينه

بالاتزان التالى :



وللتبسيط يمكن كتابة المعادلة السابقة كالتالي ،



ويعبر عن ثابت الاتزان كما يلي ،

$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$$

ونظرا لأن مقدار ما يتأين من الماء لا يذكر كما يتضح من قيمة ثابت الاتزان فإن تركيز

الماء غير المتأين يعتبر مقدارا ثابتا ومن ثم يؤول التعبير السابق إلى العلاقة التالية بعد

إهمال تركيز الماء غير المتأين والذي يعتبر ثابت في ثابت الاتزان .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

وحيث إن الماء النقي متعادل التأثير على عباد الشمس فيكون تركيز أيون الهيدروجين

المسنول عن الحموضة مساويا لتركيز أيون الهيدروكسيل المسنول عن القلوية ولذلك فإن ،

$$K_w = [10^{-7}][10^{-7}] = 10^{-14}$$

الحاصل الأيوني للماء (K_w) ،

يعرف حاصل ضرب تركيزي أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل الناتجين من تأين

الماء بالحاصل الأيوني للماء ويساوي 1×10^{-14} عند 25°C وهو مقدار ثابت فإذا زاد تركيز أيون

الهيدروجين قل تركيز أيون الهيدروكسيل بنفس المقدار وإذا عرف تركيز أحد الأيونين

أمكن معرفة تركيز الآخر .

الأس (الرقم) الهيدروجيني pH Value ،

هو اللوغاريتم السالب (للأساس 10) لتركيز أيون الهيدروجين أي = $-\log [\text{H}^+]$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

الحرف (p) يعني (-log)

وهو أسلوب للتعبير عن درجة الحموضة أو القاعدية للمحاليل المائية فإذا رجعنا لمعادلة

الحاصل الأيوني للماء وبأخذ اللوغاريتم السالب لهذه المعادلة فإنها تصبح ،

$$\log K_w = (-\log [\text{H}^+]) + (-\log [\text{OH}^-]) = -\log 10^{-14}$$

وباستبدال القيمة $(-log)$ بالحرف (p) فإن المعادلة تصبح :

$$pK_a = pH + pOH = 14$$

فالمحلول المتعادل يكون قيمة الرقم الهيدروجيني له $pH = 7$ وقيم الرقم الهيدروكسيلي له $pOH = 7$ ، والمحلول ذو الرقم الهيدروجيني $pH = 5$ مثلا يكون الرقم الهيدروكسيلي له $pOH = 9$ والمحلول ذو الرقم الهيدروجيني $pH = 8$ يكون الرقم الهيدروكسيلي له $pOH = 6$ وعليه فإن المحاليل الحامضية يكون قيمة الرقم الهيدروجيني لها $pH < 7$ والرقم الهيدروكسيلي لها $pOH > 7$ ، أما المحاليل القاعدية يكون قيمة الرقم الهيدروجيني $pH > 7$ والرقم الهيدروكسيلي $pOH < 7$



ثالثا ، حاصل الذوبانية :

لكل ملح صلب حد معين الذوبان في الماء عند درجة حرارة معينة. وعند الوصول إلى هذا الحد تصبح المادة المذابة في حالة اتزان ديناميكي مع المادة غير المذابة، ويوصف المحلول حينئذ بالمحلول المشبع.

ومدى ذوبانية الأملاح الصلبة في الماء واسع جدا، فذوبانية نترات البوتاسيوم KNO_3 في الماء تساوي $31.6g/100g$ عند $20^\circ C$ ، بينما ذوبانية كلوريد الفضة $AgCl$ في الماء عند نفس الدرجة تساوي $0.00016g/100g$ ويُعرف تركيز المحلول المشبع من الملح شحيح الذوبان عند درجة حرارة معينة بدرجة الذوبان

فإذا أخذت كمية من بروميد الرصاص $PbBr_2$ وزُجت في الماء، فإن كمية ضئيلة جدا سوف تذوب ويتأين جزء منها وفقاً للمعادلة الآتية :



ثم يطبق عليها قانون فعل الكتلة .

فإن ثابت الاتزان :

$$K_{sp} = \frac{[Pb^{2+}][Br^{-}]^2}{[PbBr_2]}$$

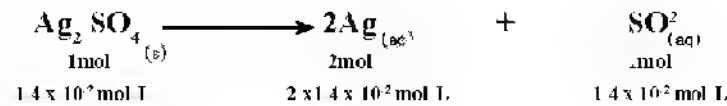
وحيث أن تركيز $PbBr_2$ الصلب يظل ثابتاً تقريبا فإن :

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][Br^{-}]^2$$

يعرف K_{sp} بحاصل الإذابة Solubility product و حاصل الإذابة لأي مركب أيوني شحيح الذوبان هو حاصل ضرب تركيز أيوناته مقدرة بالمول /لتر مرفوع كل منها لأى يساوى عدد مولات الأيونات والتي توجد فى حالة تزان مع محلولها المشبع .

مثال : احسب قيمة حاصل الإذابة لمخ كبريتات الفضة Ag_2SO_4 علما بأن درجة ذوبانه فى الماء عند درجة حرارة معينة يساوى $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

الحل :



$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [SO_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = [2 \times 1.4 \times 10^{-2}]^2 [1.4 \times 10^{-2}] = 1.0976 \times 10^{-5}$$

التقويم

السؤال الأول :

عرف ما يأتي :

- ١- الاتزان الكيميائي .
- ٢- التفاعلات التامة .
- ٣- معدل التفاعل .
- ٤- قانون فعل الكتلة .
- ٥- حاصل الإذابة .
- ٦- الأس الهيدروجيني
- ٧- ضغط بخار الماء المشبع في الجو .
- ٨- التفاعلات الانعكاسية .
- ٩- العامل الحفاز .
- ١٠- قاعدة لوشاتلييه .
- ١١- الحاصل الأيوني للماء .
- ١٢- قانون استفالد .

السؤال الثاني :

ضع حرف (ع) أمام التفاعلات الانعكاسية وحرف (م) أمام التفاعلات التامة :



السؤال الثالث :

اكتب فيما يلي :

١- معدل التفاعل الكيميائي والعوامل التي تؤثر عليه .

٢- التفاعل المتزن والعوامل التي تؤثر عليه .

السؤال الرابع :

كيف يؤثر كل تغير من التغيرات الآتية على تركيز الهيدروجين في النظام المتزن التالي :



١- إضافة المزيد من غاز ثاني أكسيد الكربون .

٢- إضافة المزيد من بخار الماء .

٣- إضافة عامل حفاز .

د- زيادة درجة الحرارة .

هـ- تقليل حجم الوعاء .

السؤال الخامس :

فى اى من التفاعلات الآتية تتوقع زيادة نسبة التفكك مع زيادة درجة الحرارة :



السؤال السادس :

ما المحاليل الحمضية والقاعدية والمتعادلة فيما يلى :

أ - محلول pH له = 3.5 .

ب- محلول pH له = 7.0 .

ج- محلول pH له = 4.0 .

د- محلول pH له = 12.0 .

السؤال السابع :

اكتب المصطلح العلمى الذى تدل عليه كل من العبارات الآتية :

أ- التفاعلات التى تسير فى كلا الاتجاهين الطردى والعكسى وتكون المواد المتفاعلة

والناتجة من التفاعل موجودة باستمرار فى حيز التفاعل (.....) .

ب- مقدار التغير فى تركيز المواد المتفاعلة فى وحدة الزمن (.....) .

ج- عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائى تناسباً طردياً مع حاصل

ضرب التركيزات الجزيئية لمواد التفاعل (.....) .

د- إذا حدث تغير فى أحد العوامل المؤثرة على نظام فى حالة اتزان مثل الضغط أو

التركيز أو درجة الحرارة فإن النظام ينشط فى الاتجاه الذى يقلل أو يلغى هذا التغير

(.....) .

السؤال الثامن :

اذكر تجربة عملية لإثبات :

أ- تأثير التركيز على معدل التفاعل .

ب - تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل متزن .

السؤال التاسع :

احسب قيمة ثابت الاتزان للتفاعل :



عندما تكون التركيزات عند الاتزان $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,112$ مول / لتر ، $[\text{NO}_2] = 0,0022$ مول / لتر .

السؤال العاشر :

ما نسبة تأين محلول ٠,١ مولاري من حمض الخليك .

(ثابت تأين حمض الخليك $1,8 \times 10^{-5}$) .

السؤال الحادي عشر :

اكتب معادلة ثابت الاتزان (Kc) للتفاعلات الآتية :



السؤال الثاني عشر :

إذا كانت درجة تأين حمض عضوي ضعيف أحادي البروتون تساوي ٢ / في محلول تركيزه

٠,٢ مول / لتر - احسب ثابت التأين (Ka) لهذا الحمض .

السؤال الثالث عشر :

للتفاعل الآتي قيمتان لثابت الاتزان عند درجتى حرارة مختلفتين :



هل التفاعل مطلقاً أم ماص للحرارة ؟ مع تفسير إجابتك

السؤال الرابع عشر :

إذا علم أن قيمة حاصل الأيون للماء $K_w = 1 \times 10^{-14}$ عند 25°C ، امل الفراغات في الجدول الآتي عند هذه الدرجة :

pOH	pH	[OH ⁻]	[H ⁺]
.....	1×10^{-11}
.....	1×10^{-6}
.....	6
12

السؤال الخامس عشر :

احسب $[\text{Ba}^{2+}]$ في المحلول المشبع من كبريتات الباريوم BaSO_4 ، علماً بأن حاصل إذابته $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$.

السؤال السادس عشر :

إذا كانت درجة ذوبان كلوريد الفضة AgCl هي 10^{-3} mol/L ، احسب قيمة حاصل الإذابة .

الباب الرابع

الكيمياء الكهربائية

الأهداف

- في نهاية دراسة الطالب لباب الكيمياء الكهربائية ينبغي أن يكون قادرا على أن :
 - يفسر التفاعلات التي تحدث في الخلية الجلفانية ودور القنطرة الملحية.
 - يبين المقصود بقطب الهيدروجين القياسي واستخدامه في قياس جهود الأقطاب القياسية.
 - يحسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية.
 - يكتب الرمز الاصطلاحي للخلية الجلفانية.
 - يقيس علميا جهود بعض الأقطاب.
 - يتعرف أنواع مختلفة من الخلايا الجلفانية.
 - يبين كيفية وقاية الحديد من الصدأ والتآكل.
 - يحقق قانونا فاراداي عمليا.
 - يحسب كمية المادة المترسبة باستخدام قوانين فاراداي.
 - يوضح نواتج التحليل الكهربى لمحاليل ومصاهير الأملاح.
 - يكتب التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب في الخلايا الإلكتروليتية.
 - يميز بين الخلايا الجلفانية والخلايا الإلكتروليتية.
 - يتعرف على تطبيقات الخلايا الإلكتروليتية.
 - يفسر التفاعلات التي تحدث أثناء تآكل المعادن وعلى رأسها الحديد.
 - يقدر دور الكيمياء الكهربائية في خدمة الإنسان.
 - يقدر دور العلماء في تقدم الكيمياء الكهربائية.

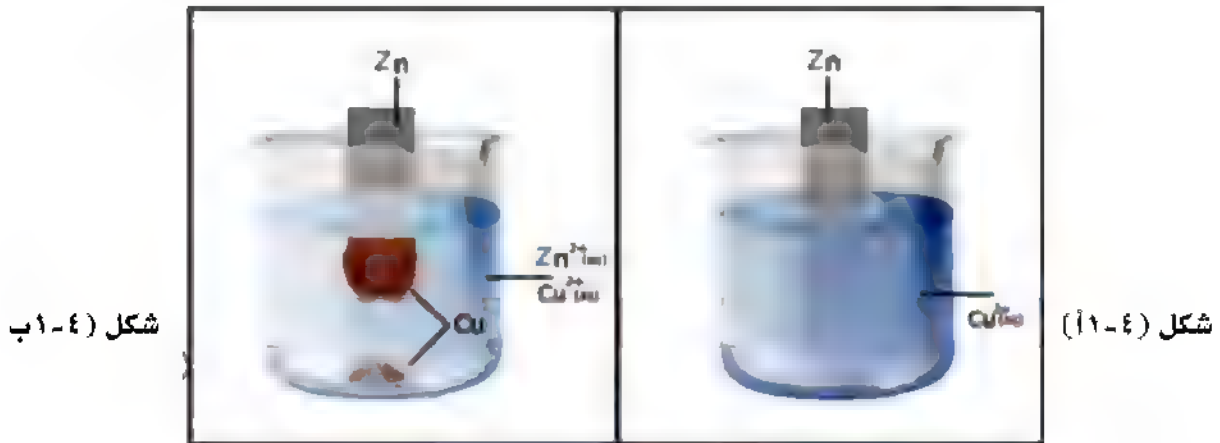
الكيمياء الكهربية Electrochemistry

مقدمة:

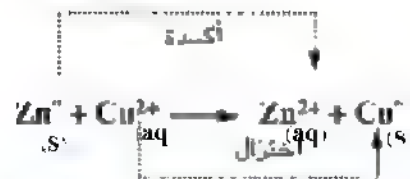
تعتبر الطاقة الكهربية أهم أنواع صور الطاقة وأكثرها صداقة للبيئة، ويهتم علم الكيمياء الكهربية بدراسة التحول المتبادل بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربية من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال وهي التفاعلات التي تنتقل فيها الإلكترونات من أحد المواد المتفاعلة إلى المادة الأخرى الداخلة معها في تفاعل كيميائي، والتجربة التالية تبين أحد تفاعلات الأكسدة اختزال.

تجربة:

- أغمس صفيحة من الخارصين في محلول كبريتات النحاس، الزرقاء اللون، كما بالشكل (٤-١١).
- سوف تلاحظ أن فلز النحاس بدأ يترسب على سطح صفيحة الخارصين بينما بدأ فلز الخارصين في الذوبان في المحلول كما بالشكل (٤-١١).
- وإذا استمر ذلك لفترة طويلة سوف تلاحظ أن لون محلول كبريتات النحاس الأزرق قد قل وربما أصبح عديم اللون ويزداد ذوبان الخارصين.



إن ما حدث هو تفاعل أكسدة واختزال تلقائي يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية:



ويلاحظ أن هذا التفاعل يتكون من نصفى تفاعل:



فيه تفقد كل ذرة خارصين (Zn) الكترونين وتتحول إلى أيون خارصين (Zn^{2+}) الذى يترك سطح صفيحة الخارصين ويذوب وينتشر فى المحلول.



وفيه يكتسب كل أيون نحاس (Cu^{2+}) فى المحلول إلكترونين (القادمين من نصف تفاعل الخارصين) ويتحول إلى فلز النحاس (Cu) الذى يترسب على سطح صفيحة الخارصين.

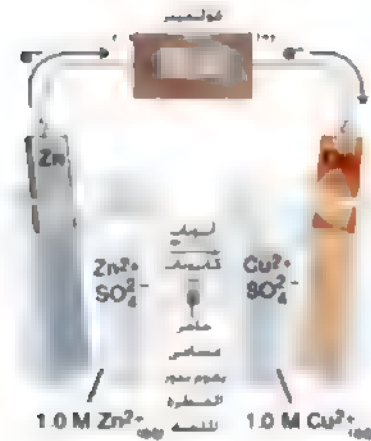
وقد نجح العلماء فى ترتيب نظام يعرف بالخلايا الجلفانية والتى رعى فيها فصل مكونات نصفى الخلية مع اتصالها عن طريق قنطرة ملحية والسماح للإلكترونات أن تمر فى سلك بين نصفى الخلية وبذلك يمكن الحصول على تيار كهربى ناتج من تفاعل الأكسدة والاختزال التلقائى الذى يحدث فى الخلية الجلفانية.

وهناك نوع آخر من الخلايا الكهربائية تستخدم فيها طاقة كهربية من مصدر خارجى (بطارية جافة) لإحداث تفاعلات أكسدة واختزال (غير تلقائية) - ويعرف هذا النوع بالخلايا الإلكتروليتية

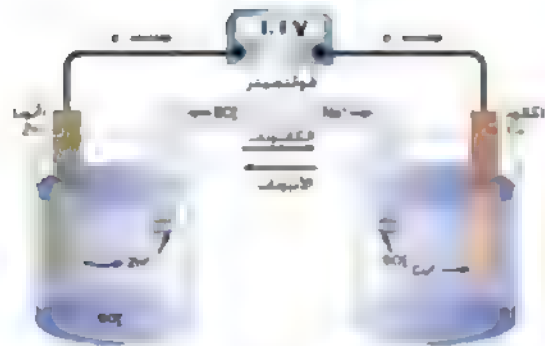
Electrolytic Cells أو خلايا التحليل الكهربى Electrolysis Cells.

أولاً، الخلايا الجلفانية Galvanic cells:

وهى نوع من الخلايا الكهربائية التى يمكن الحصول منها على تيار كهربى نتيجة حدوث تفاعل أكسدة - اختزال تلقائى - ومن أمثلتها خلية (دانيال) كاثودية بشكل (٢-٤) :



شكل (٢-٤) ب

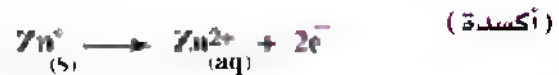


شكل (٢-٤) أ

وتتكون هذه الخلية من لوح من فلز النحاس (قطب النحاس) وآخر من فلز الزنك (قطب الزنك) كل منهما مغمور في محلول أحد أملاحه وذلك في إنائين منفصلين ويوصل بين المحلولين بقنطرة ملحية وكل إناء به يعرف بنصف خلية - ويعرف لوح النحاس في هذه الخلية بالمهبط أو الكاثود (Cathode) وهو القطب الموجب في الخلية بينما يعرف لوح الزنك بالمصعد أو الأنود (Anode) وهو القطب السالب في الخلية - أما المحلول الموجود في كل نصف خلية فيعرف بالالكتروليت Electrolyte.

وعند توصيل قطبي الخلية بسلك معدني موصل يحدث مرور تيار كهربائي. ويمكن توضيح تفاعل الأكسدة - الاختزال الحادث في هذه الخلية فيما يلي:

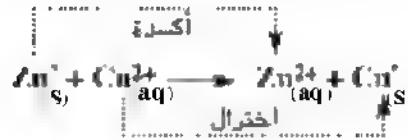
أ- عند الأنود (Anode):



ب- عند الكاثود (Cathode):



ويكون التفاعل الكلي الحادث في الخلية (شكل ٤-٢) هو مجموع تفاعلي نصفى الخلية.



ويتوقف مرور التيار الكهربائي بين نصفي الخلية عندما يذوب كل فلز الزنك في نصف خلية الزنك - أو تترسب أيونات النحاس بسبب ترسيبها على هيئة ذرات نحاس (Cu⁰) في نصف خلية النحاس.

يلاحظ أن عملية الأكسدة تحدث دائما عند المصعد (الأتود) بينما عملية الاختزال تحدث عند المهبط (الكاثود) في الخلايا الكهربية بأنواعها .

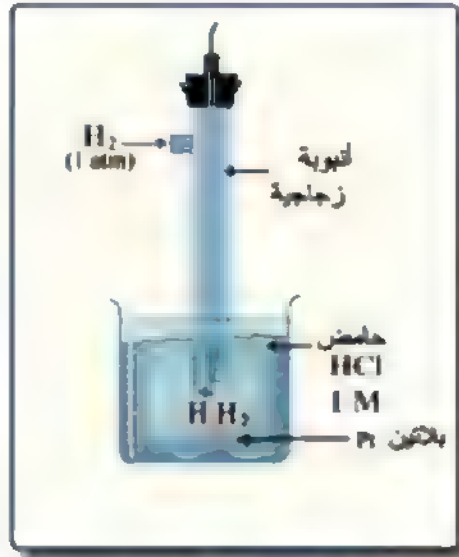
ما القنطرة الملحية Salt bridge وما أهميتها في الخلايا الجلفانية؟

القنطرة الملحية في الخلايا الجلفانية (مثل خلية دانيال) عبارة عن أنبوبة زجاجية على هيئة حرف U تملأ بمحلول إلكتروليتي (مثل كبريتات الصوديوم Na_2SO_4) لا تتفاعل أيوناته مع أيونات محاليل نصفى الخلية ولا مع مواد أقطاب الخلية الجلفانية وتقوم القنطرة الملحية بالتوصيل بين محلولى نصفى الخلية بطريقة غير مباشرة كما تقوم بمعادلة الأيونات الموجبة والسالبة الزائدة التى تتكون فى محلولى نصفى الخلية نتيجة تفاعل الأكسدة والاختزال فى نصف خلية الخارصين ونصف خلية النحاس على التوالى وغياب القنطرة الملحية فى الخلية الجلفانية يؤدي إلى توقف تفاعل الأكسدة والاختزال وبالتالي يتوقف مرور التيار الكهربى فى السلك الخارجى الموصل بين نصفى الخلية .

قياس جهود الأقطاب Electrode Potentials

لا توجد طريقة مؤكدة ومباشرة لقياس الفرق المطلق في الجهد الكهربى بين قطب فلز ومحلول أيوناته في الخلية الجلفانية في حين أن الفرق بين جهدى قطبى الخلية الجلفانية يمكن قياسه بسهولة. وذلك عن طريق تكوين خلية جلفانية من قطبين أحدهما القطب المراد قياس جهده والآخر قطب قياسى ذو جهد ثابت ومعلوم - ثم قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية (جهد الخلية) ومنها يمكن حساب جهد القطب غير المعلوم.

وقد اتفق العلماء على استخدام قطب الهيدروجين القياسى كقطب قياسى يمكن أن تقاس جهود أقطاب العناصر الأخرى بمطومية جهده الذى يساوى صفر.



شكل (٣-٤) قطب الهيدروجين القياسى.

ويتكون قطب الهيدروجين القياسى كما هو مبين بالشكل (٣-٤) من صفيحة من البلاتين (1cm^2) مغطاة بطبقة أسفنجية من البلاتين الأسود يمرر عليها تيار من غاز الهيدروجين تحت ضغط ثابت مقداره واحد ضغط جوى ومغمور في محلول يكون تركيز أيونات الهيدروجين فيه واحد مولار (1mol/L) من أى حمض قوى - ويسمى قطب الهيدروجين تحت هذه الظروف بقطب الهيدروجين القياسى (SHE) وجده - Zero. وبالمثل يتغير جهد هذا القطب عن الصفر بتغير تركيز أيون الهيدروجين في المحلول أو بتغير الضغط الجزئى للغاز أو كلاهما.

سلسلة الجهود الكهربائية للعناصر : The electromotive series

هي ترتيب العناصر ترتيباً تنازلياً حسب جهود الأكسدة القياسية لها أو ترتيباً تصاعدياً حسب جهود الاختزال انقاسية لها بالنسبة لجهود قطب الهيدروجين القياسي (صفر).

سلسلة الجهود الكهربائية والكيميائية للعناصر : (الجدول للإطلاع فقط)

نصف الخلية (نصف التفاعل)	جهود الاختزال القياسية (فولت)	جهود الأكسدة القياسية (فولت)
Li	$\text{Li}^+ + e^-$	- 3.045
K	$\text{K}^+ + e^-$	- 2.924
Na	$\text{Na}^+ + e^-$	- 2.711
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^-$	- 2.375
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^-$	- 1.670
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^-$	- 1.029
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^-$	- 0.762
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^-$	- 0.740
Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e^-$	- 0.557
Cr^{2+}	$\text{Cr}^{3+} + e^-$	- 0.410
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^-$	- 0.409
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^-$	- 0.402
Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^-$	- 0.280
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^-$	- 0.230
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^-$	- 0.126
H_2	$2\text{H}^+ + 2e^-$	Zero
Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^-$	+ 0.150
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+ 0.340
4OH^-	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^-$	+ 0.401
Ag	$\text{Ag}^+ + e^-$	+ 0.800
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^-$	+ 1.200
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^-$	+ 1.420
2F^-	$\text{F}_2 + 2e^-$	+ 2.87

* من دراسة المتسلسلة يمكن ملاحظة ما يلي:

- 1- جهد الأكسدة لقطب = جهد الاختزال لنفس القطب ولكن بإشارة مخالفة.
- 2- الترتيب التنازلي لجهود الأكسدة هو ترتيب تصاعدي لجهود الاختزال.
- 3- العناصر المتقدمة في المتسلسلة (جهود تأكسدها كبيرة) عوامل مختزلة.
- 4- العناصر المتأخرة في المتسلسلة (جهود اختزالها كبيرة) عوامل مؤكسدة.
- 5- الترتيب التنازلي حسب جهود الأكسدة هو تنازلي حسب النشاط الكيميائي.
- 6- العناصر المتقدمة في المتسلسلة تصلح كأنود بالنسبة للعناصر التي تليها.
- 7- العناصر المتقدمة في المتسلسلة تحل محل العناصر التي تليها في محاليلها أملاحها.

8- العناصر التي تسبق الهيدروجين في المتسلسلة تحل محله في كلا من الماء والأحماض.



ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية لأي خلية جلفانية وذلك باستخدام جهد

الاختزال أو جهد الأكسدة لنصفى الخلية أو كلاهما معا بحيث يكون لجهد الخلية الجلفانية

قيمة موجبة دائما .

فجهد الاختزال القياسي لنصف خلية النحاس = $+0.34V$

وجهد الأكسدة القياسي لنصف خلية الزنك = $-0.34V$

أما جهد الاختزال القياسي لنصف خلية الفارصين = $-0.76V$

بينما يكون جهد الأكسدة القياسي لنصف خلية الفارصين = $+0.76V$

والقوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية emf = فرق جهدي الاختزال لنصفى

الخلية

$$emf \text{ or } E_{cell} = 0.34 - (-0.76) = 1.1V$$

emf = فرق جهدي الأكسدة لنصفى الخلية

$$emf \text{ or } E_{cell} = 0.76 - (-0.34) = 1.1V$$

emf = مجموع جهدي الأكسدة والاختزال لنصفى الخلية

$$emf \text{ or } E_{cell} = 0.76 + 0.34 = 1.1V$$

الخلايا الجلفانية وإنتاج الطاقة الكهربائية :

تقسم الخلايا الجلفانية تبعاً لطبيعة عملها لإنتاج الطاقة الكهربائية إلى :

1 - خلايا أولية Primary cells 2 - خلايا ثانوية Secondary cells

وجميعها أنظمة تنتج الطاقة الكهربائية من خلال ما يحدث فيها من تفاعلات أكسدة - اختزال تلقائي.

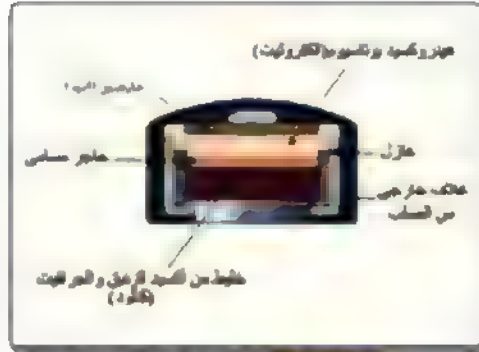
١- الخلايا الأولية: Primary cells

وهي أنظمة تخزن الطاقة في صورة كيميائية والتي يمكن تحويلها عند اللزوم إلى طاقة كهربائية وذلك من خلال تفاعل أكسدة - اختزال تلقائي غير انعكاسي ويتوقف هذا النوع من الخلايا عن العمل عندما تستهلك مادة المصعد أو تنضب أيونات نصف خلية المهبط.

والخلايا الأولية لا يسهل (عملها أو اقتصاديا) بل ربما يصبح من المستحيل إعادة شحنها بغرض إعادة مكوناتها إلى الحالة الأصلية ويعني آخر فإنها خلايا غير انعكاسية - وبالطبع لكي يسهل استخدامها وخصوصاً في الأجهزة المتنقلة لابد أن تكون في صورة جافة وليست سائلة. لذلك عرفت باسم البطاريات الجافة Dry Batteries - والخلية في الصورة الجافة تحقق جهداً ثابتاً لمدة أطول أثناء تشغيلها بالإضافة إلى إمكانية تصنيعها في أحجام أصغر. وسوف نعرض فيما يلي نموذجين للخلايا الأولية :

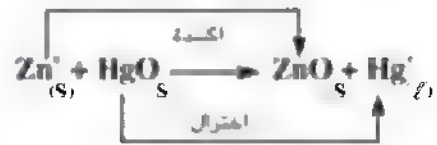
(أ) خلية الزئبق Mercury cell

وتصنع هذه الخلية في شكل أسطواني أو على هيئة قرص. وتتميز بصغر حجمها لذلك فهي شائعة الاستخدام في سماعات الأذن والساعات والآلات الخاصة بالتصوير. يتكون القطب السالب من الزئبق والقطب الموجب من أكسيد الزئبق. ويستخدم فيها هيدروكسيد البوتاسيوم كإلكتروليت والخلية مغلقة بإحكام شكل (٤ - ٤)



شكل (٤ - ٤) خلية الزئبق

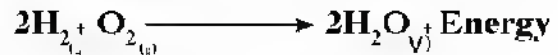
والتفاعل الكلي الحادث في الخلية هو



وتعطي هذه الخلية قوة دافعة كهربية $E_{\text{cell}} = 1.35\text{V}$ ويجب التخلص من هذه البطارية بعد الاستخدام بطريقة آمنة حيث أنها تحتوي على الزئبق وهو مادة سامة.

(ب) خلية الوقود Fuel cell

من المعروف أن الهيدروجين يحترق في الهواء بعنف وينتج عن عملية الاحتراق ضوء وحرارة

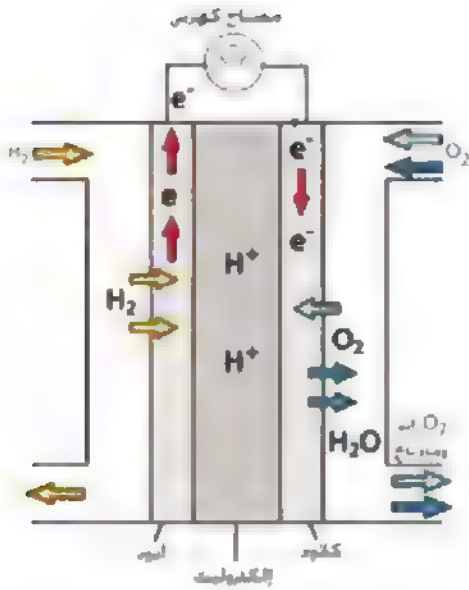


وقد تمكن العلماء من إجراء هذا التفاعل تحت ظروف يتم التحكم فيها داخل ما يعرف بخلية الوقود.

يجد هذا النوع من الخلايا اهتماماً بالغاً في مركبات الفضاء حيث إن الوقود الغازي من الهيدروجين والأكسجين المستخدم في إطلاق الصواريخ هو نفسه الوقود المستخدم في هذه الخلايا.

وتتركب خلية الوقود من قطبين، كل منهما على

هيئة وعاء مجوف مبطن بطبقة من الكربون المسامي، تسمح بالاتصال بين الحجرة الداخلية والمحلول الإلكتروليتي الموجود بها وهو غالباً محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المائي.



شكل (٥ - ٤) خلية الوقود

التفاعلات الحادثة في الخلية

تفاعل الأكسدة



تفاعل الاختزال



والتفاعل الكلى الحادث هو



وحلية الوقود لا تسهلك كباقي الخلايا الجلفانية، لأنها تزود بالوقود من مصدر خارجي.

وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية $E_{\text{cell}} = 1.23\text{V}$

وتعمل خلية الوقود عند درجة حرارة عالية فينبخر الماء الناتج عنها. ويمكن إعادة تكثيفه للاستفادة منه كمياد للشرب لرواد الفضاء.

وبعكس البطاريات الأخرى فخلايا الوقود لا تحتزن الطاقة لأن عملها يتطلب إمدادها المستمر بالوقود وإزالة مستمرة للنواتج.

٢- الخلايا الثانوية Secondary cells

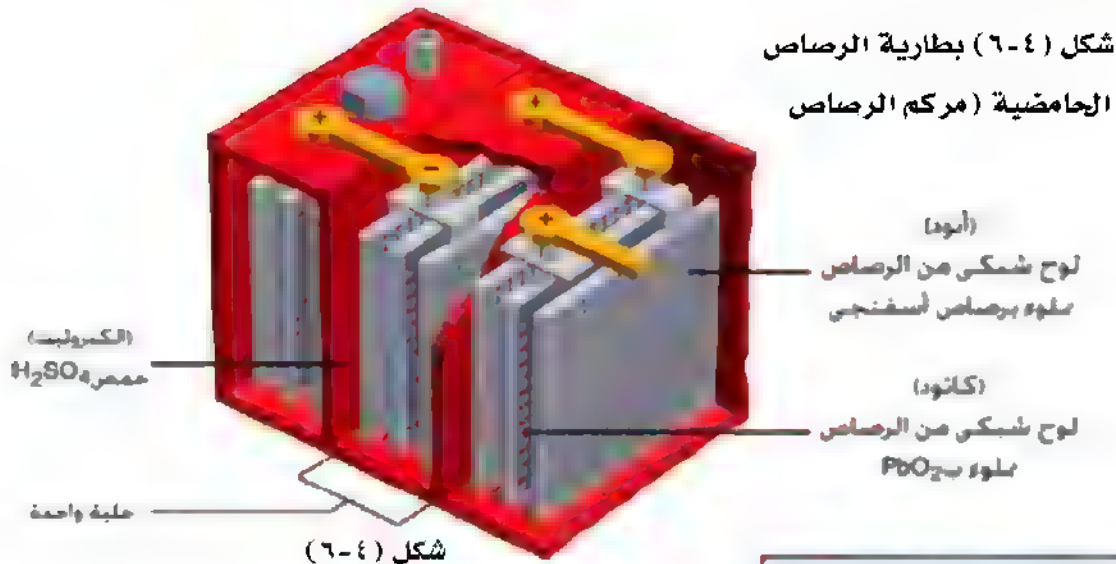
وهي خلايا جلفانية تتميز بأن تفاعلاتها الكيميائية تفاعلات انعكاسية، وتحتزن الطاقة الكهربائية على هيئة طاقة كيميائية والتي يمكن تحويلها مرة أخرى إلى طاقة كهربية عند اللزوم - ويمكن إعادة شحنها بامرار تيار كهربى من مصدر خارجى بين قطبيها فى اتجاه عكس عملية تفريغها وسوف نعرض فيما يلى نموذجين من الخلايا الثانوية :

أ- بطارية الرصاص الحامضية Lead - Acid battery

تم تطوير هذا النوع من البطاريات وأصبح أنسب أنواع البطاريات المستخدمة فى السيارات (لذلك تعرف ببطارية السيارة) - وتتكون هذه البطارية غالبا من ستة خلايا موصلة على التوالى وتنتج كل خلية $E_{\text{cell}} = 2\text{V}$ وتكون القوة الدافعة الكهربائية للبطارية، $\text{emf} = 2 \times 6 = 12\text{V}$ ويمكن عند الحاجة تصنيع بطاريات اكبر حجما تحتوى على اكثر من ستة خلايا.

وفى البطارية يكون المصعد، الالبود عبارة عن شبكة من الرصاص مملوءة برصاص اسفنجى (Pb) شكل (٦-٤) ويكون المهبط (الكاثود) عبارة عن شبكة من الرصاص مملوءة بمجينة من ثاني أكسيد

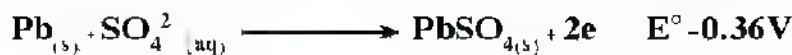
الرصاص (PbO_2) - وتفصل الألواح عن بعضها بصفائح عازلة وجميعها تغمر في محلول حمض الكبريتيك المخفف كإلكتروليت موصل. وجميعها موضوعة في وعاء مصنوع من المطاط الصلب أو البلاستيك (بولي ستيرين) والذي لا يتأثر بالأحماض. وتعمل البطارية كخلية جلفانية أثناء تشغيلها (تفريغها) واستهلاك طاقتها أما عند إعادة شحنها فتعتبر خلية إلكترولية.



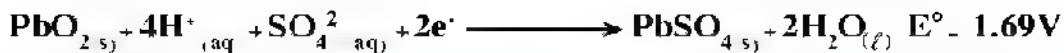
١- تفاعل التفريغ (Discharge)

تحدث التفاعلات التالية عند تشغيل البطارية

أ- تفاعل الأنود (المصعد):



ب- تفاعل الكاثود (المهبط):



وتعمل الخلية هنا كخلية جلفانية وعند التفريغ تكون معادلة التفاعل الكلى للبطارية:



تدريب: احسب القوة الدافعة الكهربائية لهذه البطارية

ويتم التعرف على حالة البطارية بقياس كثافة محلول الحمض بواسطة الهيدروميتر (مقياس الكثافة للسوائل) وحينما تكون البطارية كاملة الشحن تكون كثافة الحمض فيها تساوي 1.28 g/cm^3 .

وإذا قلت كثافة الحمض إلى أقل من 1.2 g/cm^3 فهذا يعنى حاجة البطارية إلى إعادة الشحن وزيادة تركيز الحمض فيها.

(ب) تفاعل الشحن (Charging) :

يؤدى طول مدة استعمال البطارية إلى تخفيف تركيز حمض الكبريتيك فيها نتيجة لزيادة كمية الماء الناتج من التفاعل كذلك تحول مواد الكاثود (PbO_2) والأنود (Pb) إلى كبريتات رصاص (II). مما يؤدى إلى نقص كمية التيار الكهربى الناتج منها - وهنا تحتاج البطارية إلى إعادة الشحن ويتم ذلك بتوصيل قطبى البطارية بمصدر للتيار الكهربى المستمر له جهد أكبر قليلا من الجهد الذى ينتج من البطارية مما يؤدى إلى حدوث تفاعل عكس التفاعل التلقائى الذى حدث أثناء تفريغ الشحنة ويؤدى هذا إلى تحول كبريتات الرصاص (II) إلى رصاص عند الأنود (الكاثود أثناء الشحن) وثنائي أكسيد الرصاص عند الكاثود (الأنود أثناء الشحن) كما يعيد تركيز الحمض إلى ما كان عليه.



وتعمل البطارية أثناء الشحن كخلية إلكتروليتيية، حيث تم فيها إحداث تفاعل كيميائى غير تلقائى بواسطة مرور تيار كهربى - وهذا يعنى تخزين الطاقة الكهربائية الواردة من المصدر الخارجى فى شكل طاقة كيميائية - لذلك اعتبرت الخلايا الثانوية «المراكم» أنها بطاريات لتخزين الطاقة وفى السيارة يستخدم الدينامو وبصورة مستمرة فى إعادة شحن البطارية أولا بأول.

ب بطارية أيون الليثيوم Lithium ion battery

تعتبر بطارية أيون الليثيوم الجافة من البطاريات القابلة لإعادة الشحن وتستخدم فى أجهزة التليفون المحمول والكمبيوتر المحمول.

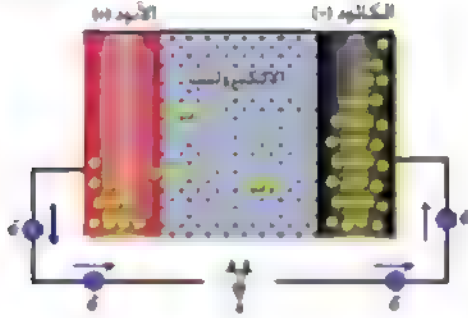
وفى بعض السيارات الحديثة كبديل لبطارية المرمك الرصاص لخفض وزنها وقدرتها على تخزين كميات كبيرة من الطاقة بالنسبة لحجمها. وقد استخدم الليثيوم فى تركيبها لسببين أساسيين، هما أنه أخف فلز معروف وجهد اختزاله القياسى هو الأصغر بالنسبة لباقى الفلزات الأخرى (-3.04V) ويحتوى الغلاف المعدنى للبطارية على ثلاثة رقائق ملفوفة بشكل حلزوى وهى:

- ١- الإلكترود الموجب (الكاثود) ويتكون من أكسيد الليثيوم كوبلت (LiCoO_2) ،
- ٢- الألكترود السالب (الأنود) ويتكون من جرافيت الليثيوم (LiC_6) ،
- ٣- العازل وهو مكون من شريحة رقيقة جدا من البلاستيك تعمل على عزل الإلكترود الموجب عن

السائب، بينما تسمح للأيونات بالمرور من خلاله.

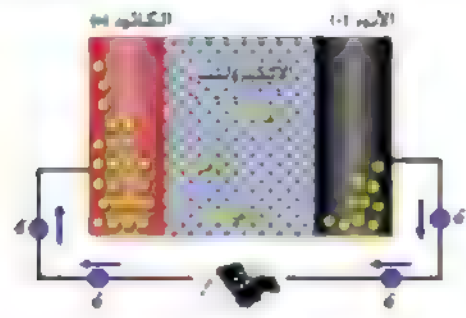
وتغمر الرقائق الثلاثة هي إلكترويت لا مائى من سداس فلوروفوسفيد الليثيوم (LiPF_6).

أيون ليثيوم



عملية الشحن (شكل ٤ - ٧ ب)

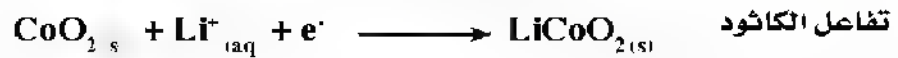
أيون ليثيوم



عملية التفريغ (شكل ٤ - ٧ أ)

(شكل ٤ - ٧) بطارية أيون الليثيوم

تحدث التفاعلات التالية عند تشغيل البطارية



والتفاعل الكلى الحادث هو :



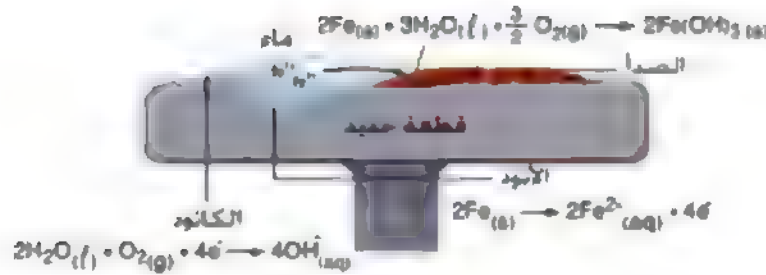
وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية $E_{\text{cell}} = 3\text{V}$

تآكل المعادن

يتسبب تآكل المعادن في خسائر اقتصادية فادحة يؤدي إلى تدهور المنشآت المعدنية وخاصة الحديدية منها ويقدر الحديد المفقود نتيجة للتآكل بحوالى ربع إنتاج العالم منه سنويا ومن هنا كان الاهتمام بهذه الظاهرة ومحاولة التغلب عليها، وتعرف أى عملية تآكل كيميائى للفلزات بفعل الوسط المحيط بالصدأ.

ميكانيكية التآكل:

في معظم الحالات يكون تآكل الفلزات النقية صعبا - حتى الحديد لا يصدأ بسهولة إذا كان نقيًا جدا ولكن معظم المعادن الصناعية تحتوى دائما على شوائب مختلفة تنشط عملية التآكل أى أن ملامسة فلز أقل نشاطا لفلز آخر أكثر نشاطا تسبب زيادة تآكل الفلز الأنشط في هذا الوسط وعلى ذلك يمكن أن نستنتج أن تآكل الفلزات يحدث عن طريق تكون خلايا جلفانية يكون أنودها الفلز المتآكل أما الكاثود فيكون الفلز الأقل نشاطا أو الكربون الموجود في صورة شوائب وهذا هو سبب تآكل الصلب. ويمكن تفسير ميكانيكية تآكل الحديد والصلب كما يلي:



شكل (٤ - ٨) ميكانيكية صدأ الحديد والصلب

عند تعرض قطعة حديد للتشقق أو الكسر فإنها تكون خلية جلفانية مع الماء المذاب فيه بعض الأيونات والذي يقوم بدور المحلول الإليكترولى ويكون الأنود هو قطعة الحديد، ويتم التآكل تبعاً للمعادلة:

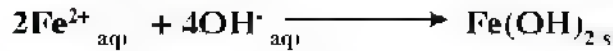


تصبح أيونات Fe^{2+} جزء من المحلول الإليكترولى، وتنتقل الإليكترونات خلال قطعة الحديد إلى الكاثود والذي تمثله شوائب الكربون الموجودة في الحديد أى أن قطعة الحديد تقوم بدور كل من الأنود والدائرة الخارجية.

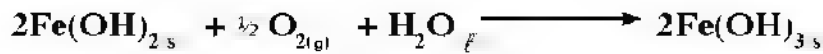
يتم عند الكاثود اختزال أكسجين الهواء إلى مجموعة الهيدروكسيد (OH⁻)



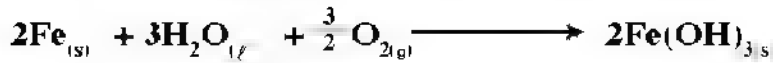
تتحد أيونات الحديد (Fe²⁺) مع أيونات الهيدروكسيد OH⁻ مكونة هيدروكسيد الحديد II



يتأكسد هيدروكسيد الحديد II بواسطة الأكسجين الذائب في الماء إلى هيدروكسيد الحديد III



وبجمع المعادلات السابقة تنتج المعادلة الكلية لتفاعل خلية تآكل الحديد



والصدأ عملية بطيئة لأن الماء يحتوى على كميات محدودة من الأيونات ويتم الصدأ بأكثر سرعة إذا احتوى الماء على كميات أكبر من الأيونات. كما في ماء البحار.

العوامل التي تؤدي إلى تآكل الفلزات :

يمكن تقسيم العوامل التي تؤدي إلى تآكل الفلزات إلى قسمين :

١- عوامل تتعلق بالفلز نفسه. ٢- عوامل تتعلق بالوسط المحيط.

(١) العوامل التي تتعلق بالفلز نفسه :

أ- عدم تجانس السبائك : والفلزات المستخدمة في الصناعة غالباً ما تكون في صورة سبائك ومن الصعوبة تحضير هذه السبائك في صورة متجانسة التركيب ولهذا ينشأ عدد لا نهائى من الخلايا الموضعية تسبب تآكل الفلز الأكثر نشاطاً.

ب- اتصال الفلزات ببعضها : عند مواضع لحام الفلزات ببعضها أو استخدام مسامير برشام من فلز مختلف يؤدي ذلك إلى تكوين خلايا جلفانية موضعية تسبب تآكل الفلز الأنشط فعند تلامس الألومنيوم والنحاس يتآكل الألومنيوم أولاً وفي حالة تلامس الحديد والنحاس يتآكل الحديد أولاً.

٢- العوامل الخارجية : يعتبر الماء والأكسجين والأملاح من العوامل الخارجية التي تؤثر بشكل أساسي في عملية تآكل المعادن.

وقاية الحديد من الصدأ :

يعد الحفاظ على الفلزات وحمايتها من الصدأ وبالأخص الحديد من أساسيات حماية الاقتصاد

العالمى

وفيما يلي بعض طرق حماية الحديد من الصدأ بتغطيته بمادة أخرى تعزله عن الوسط المحيط به، ويتم ذلك بإحدى وسيلتين هما :

(١) الطلاء بالمواد العضوية كالزيت أو الورنيش أو السلاقون. وهي طريقة غير فعالة على المدى البعيد.

(٢) التغطية بالفلزات المقاومة للتآكل فمثلاً تجرى عملية (جلفنة الصلب) بغمس الصلب في الخارصين المنصهر كما يستخدم الماغنسيوم في وقاية الصلب المستخدم في صناعة السفن. والقصدير في وقاية الحديد المستخدم في صناعة علب المأكولات المعدنية.

أ - الحماية الكاثودية (الغطاء الكاثودي) :

إذا كان الفلز الواقى أقل نشاطاً (مثل القصدير) من الفلز الأصلي (مثل الحديد) تتكون خلية جلفانية يكون الحديد الفلز الأنشط هو الأنود والقصدير الفلز الأقل نشاطاً هو الكاثود فيتآكل الحديد - لذا يصدأ الحديد المغطى بالقصدير عند الخدش أكثر وأسرع من الحديد .

ب - الحماية الأنودية (الغطاء الأنودي) :

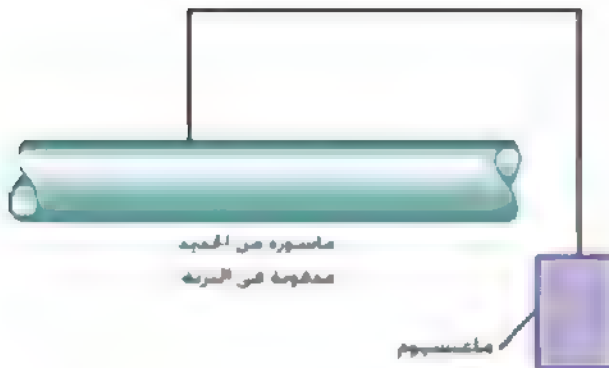
أى تغطية الفلز بفلز أكثر منه نشاطاً مثل طلاء الحديد بالخارصين (جلفنة الحديد) حيث إن الخارصين يسبق الحديد في سلسلة الجهود الكهربائية فعندما تنشأ خلية جلفانية يكون الخارصين فيها هو الأنود فإنه يتآكل أولاً بالكامل قبل أن يبدأ الحديد في التآكل ويستغرق هذا وقتاً طويلاً حيث أن تآكل الحديد يبدأ من سطحه.

وتظنر أن هياكل السفن تكون دائماً الاتصال بالماء المالح وكذلك مواسير الحديد المدفونة في التربة الرطبة. فإنها تكون أكثر عرضة للتآكل.. ولحمايتها يتم جعلها كاثوداً وذلك بتوصيلها بفلز آخر أكثر

نشاطاً من الحديد وليكن الماغنسيوم ليعمل

كأنود. فيتآكل الماغنسيوم بدلاً من الحديد.

لذا يسمى الماغنسيوم بالقطب المضحي.



شكل (٤ - ٩) القطب المضحي

ثانياً، الخلايا الإلكتروليتية Electrolytic cells

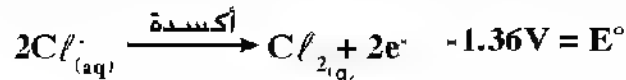
الخلايا الإلكتروليتية هي خلايا كهربائية تستخدم فيها الطاقة من مصدر خارجي لإحداث تفاعل أكسدة - اختزال غير تلقائي الحدوث، وهي عبارة عن إفاء كاثودين بالشكل (٤-١٠) يحتوى على محلول إلكتروليتي (سواء كان محلولاً لأحد الأملاح أو القواعد أو الأحماض أو مصهوراً لأحد الأملاح) مغموراً به قطبان من مادة واحدة (مثل الكربون أو الميلائين) أو كل منهما من مادة مختلفة (مثل الكربون - البلاتين - النحاس - الزنك أو غيرها) ويوصل أحد القطبين بالقطب الموجب للبطارية ليصبح قطب موجب الشحنة وعنده تتم تفاعلات أكسدة Oxidation عند الأنود بينما القطب الثاني يوصل بالقطب السالب للبطارية وعنده تتم تفاعلات اختزال Reduction عند الكاثود.

وجدير بالذكر أن الإلكتروليتات التي تستخدم كموصلات في هذه الخلايا تختلف عن الموصلات الإلكتروليتية (الفلزات) - وهناك نوعان من الإلكتروليتات السائلة - النوع الأول يشمل محاليل الأحماض والقلويات والأملاح والثاني مصهور الأملاح - وسوف نكتفي بدراسة التحليل الكهربائي لمصاهير الأملاح ومحاليل أملاح الفلزات الأقل نشاطاً من الهيدروجين.

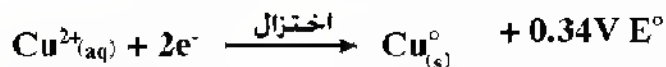
وعند توصيل القطبين بحيث يكون الجهد الواقع على الخلية يفوق قليلاً الجهد الانعكاسي للخلية يسرى تيار كهربائي في الخلية الإلكتروليتية وهنا تتجه الأيونات الموجبة من المحلول الإلكتروليتي الموصل بين القطبين نحو القطب السالب (الكاثود) وتتعاذل شحنتها باكتسابها إلكترونات (اختزال) بينما تتجه الأيونات السالبة من المحلول الإلكتروليتي نحو القطب الموجب (الأنود) وتتعاذل شحنتها بفقد إلكترونات (أكسدة).

فإذا كان المحلول الإلكتروليتي في هذه الخلية عبارة عن محلول كلوريد النحاس ($CuCl_2$) فإن تفاعلات الأكسدة - اختزال التالية سوف تحدث في الخلية الإلكتروليتية :

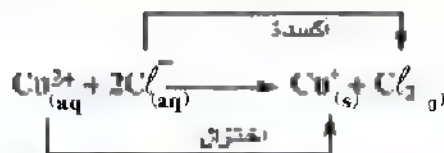
أ- تفاعل أكسدة المصعد (الأنود) وهو القطب الموجب

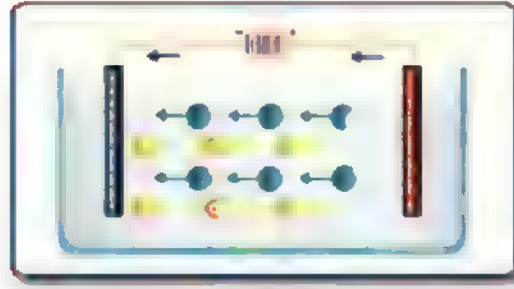


ب- تفاعل اختزال المهبط (الكاثود) وهو القطب السالب



ويكون التفاعل الكلي الحادث في الخلية هو مجموع تفاعل الأنود والكاثود.





شكل (٤-١٠)

خلية التحليل الكهربى لمحلول كلوريد النحاس II

وجهد الخلية = مجموع جهدى الأكسدة والاختزال لنصفى الخلية.

$$emf = -1.36 + 0.34 = -1.02V$$

والإشارة السالبة لجهد الخلية هنا تعنى أن التفاعل الكلى الحادث فى الخلية لا يتم تلقائيا إذا كان فى خلية جلفانية ولكنه يتم فى خلية إلكتروليتيية باستخدام طاقة كهربية من مصدر خارجي.

ويطلق على مثل هذه العملية التى تم فيها فصل مكونات المحلول الإلكتروليتى (مثل تصاعد الكلور

وترسيب النحاس) بالتحليل الكهربى **Electrolysis**

التحليل الكهربى : هو التحلل الكيميائى للمحلول الإلكتروليتى بفعل مرور التيار الكهربى به.

قوانين فاراداي للتحليل الكهربى :

مما سبق يتضح أنه يمكن استخدام ظاهرة مرور التيار الكهربى فى محاليل التوصيل الكهربى. وما يتبعها من تعادل أيونات هذه المحاليل وتحررها فى تطبيقات كثيرة صناعية ومعملية وحتى يمكن وضع أساس علمى لهذه العمليات. فقد قام العالم فاراداي باستنباط العلاقة بين كمية الكهرباء التى يتم تمريرها فى محلول وبين كمية المادة التى يتم تحريرها عند الأقطاب، ولخص هذه العلاقة فى قانونين سميا باسمه.

القانون الأول لفاراداي:

تناسب كمية المادة المتكونة أو المستهلكة عند أى قطب سواء كانت غازية أو صلبة تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء التى تمر فى المحلول أو المصهور الإلكتروليتي.

تحقيق القانون الأول لفاراداي : بتمرير كميات مختلفة من التيار فى نفس المحلول وحساب نسبة كتل المواد المتكونة على الكاثود أو الذائبة من الأنود ومقارنة هذه النسب بنسب كميات الكهرباء التى تم تمريرها.

كميات المواد المختلفة المتكونة أو المستهلكة بمرور نفس كمية الكهرباء فى عدة إلكتروليات متصلة على التوالي تتناسب مع كتلتها المكافئة.

ويعبر عن القانون الثانى لفارادى رياضيا بالعلاقة التالية :

$$\frac{\text{كتلة العنصر الأول}}{\text{كتلة العنصر الثانى}} = \frac{\text{الكتلة المكافئة للعنصر الأول}}{\text{الكتلة المكافئة للعنصر الثانى}}$$

وتعرف الكتلة المكافئة الجرامية بأنها كتلة المادة التى لها القدرة على فقد أو اكتساب مول واحد من الإلكترونات أثناء التفاعل الكيميائى

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية}}{\text{عدد شحنات أيون العنصر (Z)}}$$

تحقيق القانون الثانى لفارادى، ويمكن اختبار صحة قانون فارادى الثانى بمرور نفس كمية الكهرباء فى مجموعة محاليل كبريتات النحاس (II) ونترات الفضة و مصهور كلوريد الألومنيوم شكل (11-4)



(شكل 11-4)

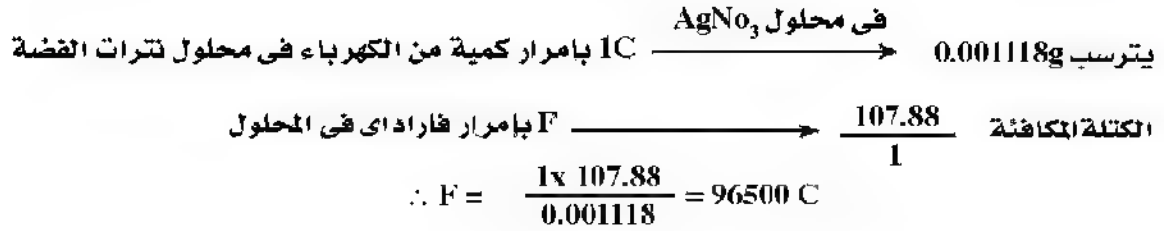
فنجده أن كتلة المواد المتكونة عند الكاثود فى الخلايا وهي : النحاس والفضة والألومنيوم على التوالي تتناسب مع الكتل المكافئة لهذه المواد، أى بنسبة $\text{Al} : \text{Ag} : \text{Cu}$ $9 : 107.88 : 31.75$ على التوالي. (وكمية الكهرباء (بالكولوم) المارة تساوى حاصل ضرب شدة التيار (بالأمبير) المستخدم فى الزمن (بالثانية) الذى تم تمريره خلاله).

$$\text{كمية الكهرباء (Coulomb)} = \text{شدة التيار (Ampere)} \times \text{زمن المرور (Second)}$$

$$[1C = 1A \cdot 1s]$$

الفاراداي :

عند إمرار كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد 1C في محلول أيونات فضة يتم ترسيب 1.118mg من الفضة أي (0.001118g).

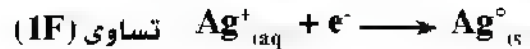


ويتضح من ذلك أن ترسيب أو إذابة كتلة مكافئة جرامية من الفضة يتطلب 96500 C وهي أيضا نفس كمية التيار المطلوبة لترسيب أو إذابة الكتلة المكافئة الجرامية لأي عنصر آخر بناء على القانون الثاني لفاراداي. وقد أطلق على هذه الكمية وحدة الفاراداي حيث واحد فاراداي يساوي 96500 C تقريبا.

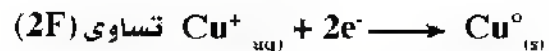
القانون العام للتحليل الكهربى :

عند مرور واحد فاراداي (1F) (96500 C) خلال الإلكتروليت فإن ذلك يؤدي إلى ذوبان أو تصاعد أو ترسيب كتلة مكافئة جرامية من المادة عند أحد الأقطاب.

ولما كانت الذرة الجرامية من المادة تساوى حاصل ضرب الكتلة المكافئة الجرامية في عدد شحنات أيوناتها لذلك فإن وحدات الفاراداي اللازمة لترسيب g/atom من المادة تساوى حاصل ضرب الفاراداي في شحنة الأيون (Z) لذلك فإن كمية الكهرباء اللازمة لترسيب g/atom من الفضة في التفاعل



وكمية التيار الكهربى اللازمة لترسيب g/atom النحاس بناء على التفاعل



وعموما فإن كتلة المادة المترسبة يمكن حسابها بالعلاقة التالية :

كتلة المادة المترسبة (بالجرام) -

شدة التيار (A) × الزمن (s) × الكتلة المكافئة للمادة المترسبة

96500

مثال (١)

ما كتلة كل من الذهب والكلور الناتجين من إمرار 10000 C من الكهرباء في محلول مائي من كلوريد الذهب (III) علما بأن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب هي:



الحل:

$$\text{الكتلة المكافئة للذهب} = \frac{196.98}{3} = 65.6631\text{g}$$

$$\text{الكتلة المكافئة للكلور} = \frac{\text{الكتلة الذرية}}{1} = \frac{35.45}{1} = 35.45\text{g}$$

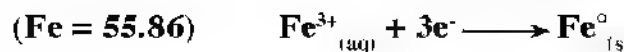
$$\text{كتلة الذهب المترسب} = \frac{\text{كمية التيار } C \times \text{الكتلة المكافئة للذهب}}{96500\text{ C}}$$

$$\frac{65.66 \times 10000}{96500} = 6.8\text{ g}$$

$$\text{وبالمثل فإن كتلة الكلور المتصاعد} = \frac{35.66 \times 10000}{96500} = 3.67\text{ g}$$

مثال (٢):

ما كمية الكهرباء مقدرة بالكولوم اللازمة لفصل 5.6g من الحديد من محلول كلوريد الحديد (III) علما بأن تفاعل الكاثود هو،



الحل

$$\text{الكتلة المكافئة للحديد} = \frac{\text{الكتلة الذرية}}{\text{التكافؤ}} = \frac{55.86}{3} = 18.56\text{ g}$$

ومعنى ذلك ان،

ترسيب 18.56g حديد يحتاج إلى 96500 C

وأن ترسيب 5.6 جم حديد يحتاج إلى C (X)

$$\text{كمية الكهرباء كولوم} = \frac{\text{كتلة المادة المترسبة} \times 96500}{\text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}} = \frac{5.6 \times 96500}{18.62} = 29116.5\text{ C}$$

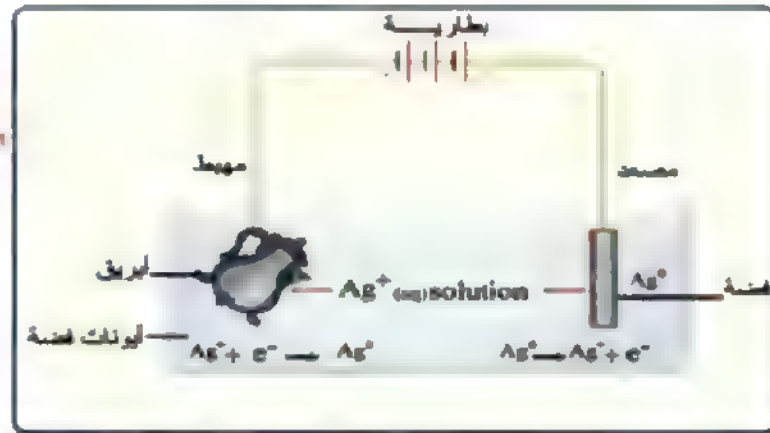
تطبيقات على التحليل الكهربى

١- الطلاء بالكهرباء Electroplating

هى عملية تكوين طبقة رقيقة من فلز معين على سطح فلز آخر لإعطائه مظهرا جميلا ولامعا أو لحمايته من التآكل ذ فنجد مثلا أن بعض أجزاء السيارات المصنوعة من الصلب تغطى كهربيا بطبقة من الكروم لتأخذ شكلا جماليا وأيضا لحمايتها من التآكل وكذلك فإن بعض الأدوات الصحية مثل الصنابير والخلاطات تغطى كهربيا بالكروم أو الذهب كذلك يستفاد من عملية الطلاء الكهربى فى رفع قيمة بعض الفلزات والمعادن الرخيصة بعد طلائها بالكروم أو الذهب أو الفضة.

فإذا أخذنا مثلا طلاء إبريق بطبقة من الفضة ، فإنه يتم أولا تنظيف سطح الإبريق تماما ثم يغمر فى محلول إلكترولىتى يحتوى على أيونات الفضة (نترات الفضة مثلا) ويوضع فى المحلول أيضا عمود من فلز الفضة ، ويوصل الإبريق بالقطب السالب لبطارية ، ويصبح بذلك مهبطا (كاثودا) ويوصل عمود الفضة بالقطب الموجب ، ويصبح بذلك مصعدا (أنودا) ، كما هو موضح بالشكل (١٢-١)

شكل (١٢-١)
الطلاء بالكهرباء

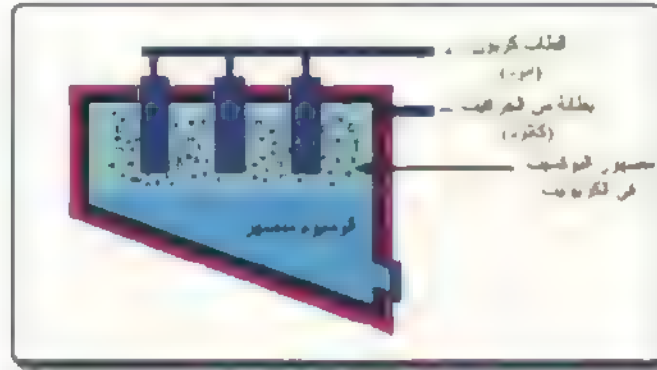


١- استخلاص الألومنيوم

يستخلص الألومنيوم كهربيا من خام البوكسيت (Al_2O_3) الذائب فى مصهور الكريوليت (Na_3AlF_6) Cryolite المحتوى على قليل من الفلورسبار (CaF_2) لخفض درجة انصهار المخلوط من $2045C$ إلى $950C$ وحديثا يستعاض عن الكريوليت باستخدام مخلوط من أملاح فلوريدات كل من الألومنيوم ، الصوديوم ،

والكالمسيوم حيث يعمل هذا المخلوط مع البوكسيت مصهورا يتميز بانخفاض درجة انصهاره وكذلك انخفاض كثافته مقارنة بالمصهور مع الكريوليت. وانخفاض كثافة المصهور يسهل فصل الألومنيوم المنصهر والذي يكون راسبا في قاع خلية التحليل الكهربى.

والشكل (١٣-٤) يمثل رسما تخيليا لخلية التحليل الكهربى المستخدمة.



شكل (١٣-٤)

خلية التحليل الكهربى للبوكسيت

وهي هذه الخلية يكون المهبط (الكاثود) هو جسم اناء الخلية المصنوع من الحديد والمبطن بطبقة من الكربون (جرافيت) بينما يكون المصعد (الأنود) عبارة عن اسطوانات من الكربون (جرافيت) وعند مرور التيار الكهربى بين قطبى الخلية يحدث تفاعل أكسدة واختزال :



والتفاعل الكلى هو



ويتفاعل الأكسجين المتصاعد مع أقطاب الكربون مكونات غازات أول وثانى أكسيد الكربون لذا يلزم تغييرها باستمرار لتاكلها :



ويسحب الألومنيوم من الخلية من خلال فتحة خاصة بذلك.

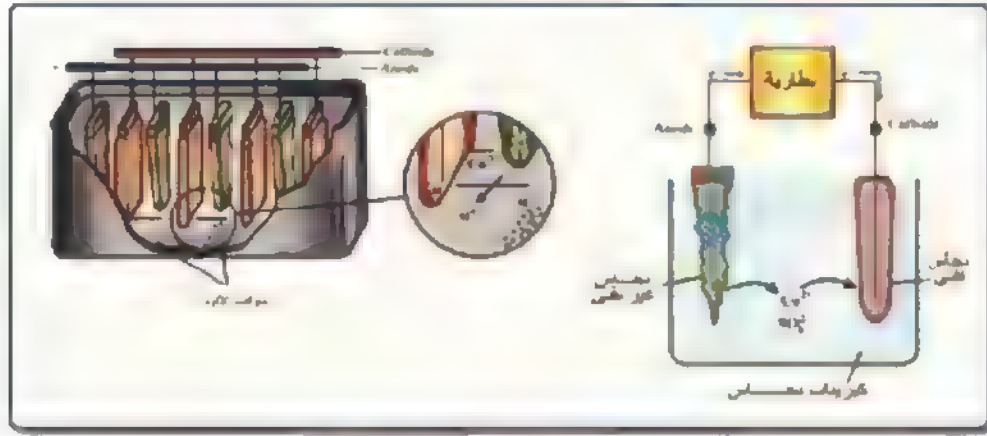
٣- تنقية المعادن :

تكون درجة نقاوة المعادن التى يتم تحضيرها فى الصناعة أقل من درجة نقاوتها المطلوبة لبعض الاستخدامات المعينة . وبالتالي تقلل من كفاءتها . فمثلا النحاس الذى نقاوته 99% يحتوى على شوائب الحديد والخرصين والذهب والفضة ، التى تقلل من قابلية النحاس للتوصيل الكهربائى وأيضا من جودته لذلك تستخدم طريقة التحليل الكهربى لتنقية النحاس الذى يراد استعماله فى صناعة الأسلاك الكهربائبة .

ويكون الأنود (القطب الموجب) في خلية التحليل الكهربى هو فلز النحاس (Cu^0) غير النقى ويكون الكاثود (القطب السالب) من سلك أو رقائق النحاس النقى. ومحلول التوصيل الكهربى يكون عبارة عن محلول مائى من كبريتات النحاس التى تنتفك جزئياتها فى الماء إلى أيونات النحاس (Cu^{2+}) والكبريتات (SO_4^{2-})

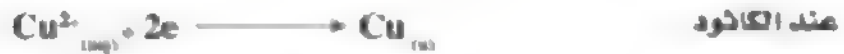


وعند مرور التيار الكهربائى من البطارية الخارجية عند جهد يزيد قليلا عن الجهد القياسى لنصف خلية النحاس، تتجه الأيونات نحو الأقطاب المخالفة فى الشحنة .



شكل (١١ - ١) تنقية النحاس كهربيا

فعند المصعد (الأنود) يذوب النحاس (يتأكسد) ويتحول إلى أيونات نحاس Cu^{2+} تنتشر فى المحلول ثم تعود وتترسب أيونات النحاس هذه من المحلول فى صورة نحاس نقى مرة أخرى عند الكاثود



أما الشوائب الموجودة أصلا فى مادة المصعد (الأنود)، فإن بعضها يذوب (يتأكسد) فى المحلول مثل الحديد والخراسين ولكنها لا تترسب على الكاثود لصعوبة اختزالها بالنسبة لأيونات النحاس



وبالنسبة للشوائب الأخرى مثل الذهب والفضة إذا وجدت فى مادة الأنود فلا تتأكسد (لا تذوب) عند جهد تأكسد النحاس وتتساقط أسفل الأنود وتزال فى قاع الخلية ويمكن بهذه الطريقة الحصول على نحاس درجة نقاوته 99.95% بالإضافة إلى إمكانية فصل بعض المعادن النفيسة مثل الذهب والفضة من خامات النحاس كما يتضح بالشكل (١١ - ٤)

التقويم

السؤال الأول

تخير الجابة الصحيحة من بين الأقواس :

- ١ - المواد التي توصل التيار عن طريق حركة أيوناتها هي موصلات
(معدنية ذ الكتروليتيية ذ الكترونية)
- ٢ - الأنظمة التي يتم فيها تخزين الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعل أكسدة واختزال بشكل تلقائي هي
(خلايا الكتروليتيية - خلايا جلفانية - خلايا شمسية)
- ٣ - القطب الذي يحدث عنده عملية الاختزال في الخلايا الجلفانية هو
(القطب الموجب - الأنود - الكاثود)
- ٤ - القطب الذي يحدث عنده عملية الأكسدة في الخلايا الالكتروليتية هو
(القطب السالب - الأنود - الكاثود)
- ٥ - الجسيمات المادية المتحركة في المصهور أو المحلول والغنية بالالكترونات هي
(الأيونات الموجبة - الأيونات السالبة - الجزيئات)
- ٦ - جهد قطب الهيدروجين القياسي له قيمة
(صفر - موجبة - سالبة)
- ٧ - عند مرور كمية من الكهرباء في خلايا الكتروليتيية متصلة على التوالي فإن كتل العناصر المتكونة عند الأقطاب تناسب مع
(كتلتها الذرية - أعدادها الذرية - كتلتها المكافئة)
- ٨ - إذا كانت قيمة جهود الاختزال القياسية لكل من الخارصين $-0.762V$ والنikkel $-0.230V$ على الترتيب فإن emf للخلية هي V
(0.53) / (0.76) / (0.99)

السؤال الثاني :

- ١ - أحسب كمية الكهرباء بالفاراد التي اللازمة لترسيب مول من الألومنيوم عند التحليل الكهربى لمصهور Al_2O_3 .
(Al=27)
- ٢ - أحسب كتلة الكالسيوم المترسبة عند الكاثود نتيجة مرور كمية من الكهرباء مقدارها 98650 Coul. في مصهور كلوريد الكالسيوم.
(Ca=40)
- ٣ - أكتب التفاعل الكلي لخلية جلفانية مكونة من قطب Sn^{2+} / Sn وقطب Ag^+ / Ag ثم أحسب emf إذا علمت أن جهد الاختزال القياسى لكل من القطبين $-0.147V$ والفضة $0.8V$

السؤال الثالث :

علل لما يأتى :

- ١ - أهمية خلايا الوقود بالنسبة لمركبات الفضاء
- ٢ - تفضل بطارية أيون الليثيوم عن بطارية المركم الرصاصى الحامضى

السؤال الرابع :

وضح التفاعلات التي تحدث داخل كلا من :

- أ- خلية الوقود
- ب- مركم الرصاص (شحن وتفريغ)
- ج- خلية الزئبق
- د- بطارية الليثيوم أيون

السؤال الخامس :

أصليت ملحقه نحاسية ما هى الخطوات الواجب اتباعها لطلائها بطبقة من الفضة ، مع كتابة المعادلات التى تحدث عند كل من الكاثود والأنود (المهبط والمعد)

السؤال السادس :

كيف يمكن الحصول على الألومنيوم من البوكسيت ؟

السؤال السابع :

النحاس النقى 99% يحتوى على نسبة من الشوائب، وضح كيف يمكن تنقيته من الشوائب للحصول على نحاس نفاوته 99.95%

السؤال الثامن :

التفاعل التالي يعبر عن خلية خلية جلفاتية ، أدرسه جيدا :



ثم بين :

أ - الكاثود والأنود (المهبط والمصعد)

ب - اتجاه سريان التيار

السؤال التاسع :

كم دقيقة تلتزم لإتمام ما يلي :

أ - إنتاج 10500 C من تيار شدته 25A.

ب - ترسيب 21.5g من الفضة من محلول نترات الفضة بمرور تيار شدته 10A

السؤال العاشر :

أحسب كمية الكهرباء (بالفاراداي) اللازمة لترسيب 10g من الفضة على سطح شوكة خلال عملية

الطلاء بالكهرباء (Ag-108)



السؤال الحادي عشر :

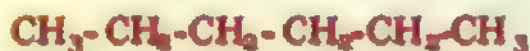
كيف يمكن الحصول على الذهب النخالص من سلك نحاسي يحتوى على شوائب من الذهب ؟

السؤال الثاني عشر :

قارن بين كل من المهبط (الكاثود) والمصعد (الأنود) في الخلايا الجلفاتية والخلايا الالكتروكيتية .

الباب الخامس

الكيمياء العضوية



الأهداف

- هي نهاية دراسة الطالب لباب الكيمياء العضوية ينبغي ان يكون قادرا على ان :
 - يستنتج أن الكيمياء علم تجريبي .
 - يقارن بين المركبات العضوية وغير العضوية .
 - يميز بين الصيغ الجزيئية والصيغ البنائية .
 - يرسم متشكلات مختلفة للصيغة الجزيئية الواحدة .
 - يجري تجربة للكشف عن الكربون والهيدروجين في المواد العضوية .
 - يصنف الهيدروكربونات إلى أنواعها المختلفة .
 - يعرف تسمية المركبات العضوية بنظام الأيوباك .
 - يشرح طرق تحضير الهيدروكربونات ويكتب معادلات التفاعل ويرسم أجهزة التحضير .
 - يشرح الأهمية الاقتصادية للهيدروكربونات ومشتقاتها .
 - يميز بين الكحولات والفينولات .
 - يفرق بين تصنيف الكحولات حسب مجموعة الهيدروكسيل أو حسب ارتباط الكربونيل .
 - يتعرف تسمية الكحولات .
 - يتعرف التفاعلات المميزة للكحولات .
 - يوجد العلاقة بين الكحولات والمركبات العضوية الأخرى مثل الألدهيدات والكيثونات والاحماض .
 - يتعرف الأهمية الاقتصادية للكحولات .
 - يجري تجارب للكشف عن الايثانول والفينول .
 - يتعرف المجموعات الوظيفية لكل من الأحماض والأسترات .
 - يتعرف أنواع الأحماض الكربوكسيلية .
 - يعرف تسمية الأحماض والأسترات .
 - يتعرف الخواص العامة للأحماض .
 - يعرف الأهمية الاقتصادية لكل من الأحماض والأسترات .

- يعرف أنواع التفاعلات العضوية المختلفة وكيف أسهمت في تحضير العديد من المنتجات التي يستخدمها في حياته اليومية .
- يستنتج أن الكيمياء علم ذو حدين فهي كما تسعد في حياته يمكنها أن تدمره إن لم يعد من أخطارها .
- يقدر جهود العلماء في تطور علم الكيمياء العضوية .

الكيمياء العضوية

نبذة تاريخية

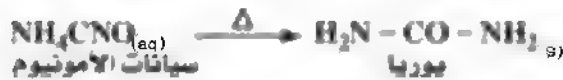
استخدم الإنسان في حياته منذ القدم كثيرا من المواد التي استخلصها من الحيوانات والنباتات مثل الدهون والزيوت والسكر والخل والكحول والعطور . كما استخدم المصريون القدماء العقاقير في عمليات التحنيط والأصبغ ذات الألوان الثابتة التي مازالت ناصعة حتى الآن على معابدهم .

وفي عام 1806 قسم العالم **برزيليوس** المركبات إلى نوعين ،

- أ - المركبات العضوية وهي المركبات التي تستخلص من أصل نباتي أو حيواني .
- ب - المركبات غير العضوية وهي المركبات التي تأتي من مصادر معدنية من الأرض .

نظرية القوى الحيوية ، Vital Force

أعتبر **برزيليوس** أن المركبات العضوية هي المركبات التي تتكون داخل خلايا الكائنات الحية بواسطة قوى حيوية ولا يمكن تحضير هذه المركبات في المختبرات .
في عام 1828 وجه العالم الألماني **فوهلر** ضربة قاضية لنظرية القوى الحيوية حيث تمكن من تحضير اليوريا (البوليما) (وهو مركب عضوي يتكون في بول الثدييات) في المختبر وذلك من تسخين محلول مائي لمركبين غير عضويين هما كلوريد الأمونيوم وسيانات الفضة .

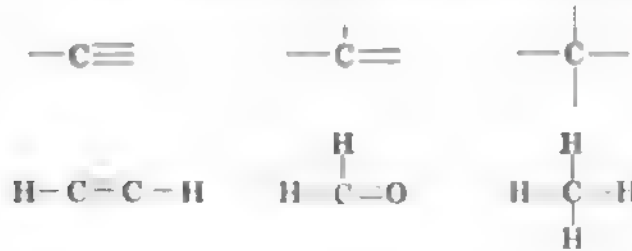


وكانت هذه هي البداية التي انطلق منها العلماء ليملئوا الدنيا بمركباتهم العضوية في شتى مناحي الحياة من عقاقير ومنظفات وأصبغ وبلاستيك وأسمدة ومبيدات حشرية ٠٠٠ إلخ .
وأصبحت المادة العضوية تعرف على أساس بنيتها التركيبية وليس على أساس مصدرها لأن معظم المركبات العضوية التي حضرت في المختبرات لا تتكون إطلاقا داخل الكائنات الحية . ويهتم علم الكيمياء العضوية بدراسة مركبات عنصر الكربون (باستثناء أكاسيد الكربون وأملاح الكربونات والسيانيد) . أما علم الكيمياء غير العضوية فيهتم بدراسة بقية

العناصر المعروفة . وقد يتطرق إلى الذهن أن عدد المركبات غير العضوية أكثر من عدد المركبات العضوية . ولكن العكس هو الصحيح . فعدد المركبات العضوية يتعدى العشرة ملايين ويزيد يوما بعد يوم ، أما جميع المركبات غير العضوية فلا يتعدى النصف مليون . أي أن النسبة بين المركبات العضوية إلى غير العضوية ٢٠ - ١ تقريبا .

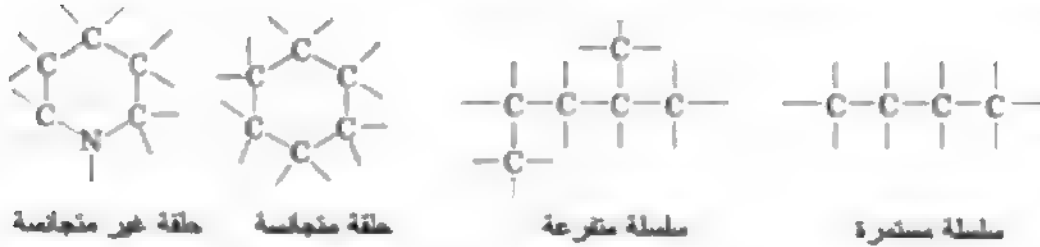
ما سبب وفرة المركبات العضوية ؟

ترجع وفرة المركبات العضوية إلى قدرة ذرات الكربون على الارتباط مع نفسها أو مع غيرها بطرق عديدة . فقد ترتبط بروابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية .



مثل:

أو قد ترتبط ذرات الكربون مع بعضها بطرق مختلفة إما على هيئة سلاسل مستمرة أو سلاسل متفرعة أو حلقات متجانسة أو غير متجانسة .



وأمام هذا الكم الهائل من المركبات العضوية كان لزاما على العلماء تصنيف هذه المركبات بشكل منظم في مجموعات قليلة العدد نسبيا ووضعوا أسسا لتسميتها وسنلقي لاحقا الضوء على بعض هذه المجموعات . وسندرس بعض التفاعلات المهمة ، وهدفنا من ذلك هو تقديم فكرة عامة عن بعض الموضوعات المهمة في مجال الكيمياء العضوية وأهميتها في حياتنا .

الفرق بين المركبات العضوية وغير العضوية

تدريب عملي ١

أحضّر بعض المواد العضوية الصلبة (مثل شمع البرافين والتفثالين) والمواد السائلة (مثل الكحول الإيثيلي والاسيتون والجلسرين) وبعض المواد غير العضوية السائلة (مثل الماء) والصلبة (مثل ملح الطعام وكبريتات النحاس) .

قارن بين المواد العضوية وغير العضوية من حيث الذوبان - درجة الانصهار - الغليان - القابلية للاشتعال - الرائحة - التوصيل الكهربى .

ويمكن أن نستنتج من هذه التجارب وغيرها الفرق بين المركبات العضوية وغير العضوية كما يوضحه الجدول التالى :

وجه اتماربه	المركبات العضوية	المركبات غير العضوية
١- التركيب الكيميائى	يشترط أن تحتوى على عنصر الكربون .	قد تحتوى الكربون بالإضافة لعناصر أخرى .
٢- الذوبان	لا تذوب فى الماء غالبا - وتذوب فى المذيبات العضوية مثل البنزين .	تذوب غالبا فى الماء .
٣- درجة الانصهار	منخفضة .	مرتفعة .
٤- درجة الغليان	منخفضة .	مرتفعة .
٥- الرائحة	لها روائح مميزة غالبا .	عديمة الرائحة غالبا .
٦- الاشتعال	تشتمل وينتج دائما H_2O, CO_2	غير قابلة للاشتعال غالبا وإذا اشتعل بعضها تنتج غازات أخرى .
٧- أنواع الروابط فى الهزى .	روابط تساهمية .	روابط أيونية وتساهمية .
٨ - التوصيل الكهربى	مواد غير إلكتروليتيّة لا توصل التيار الكهربى . لعدم قدرتها على التأين	مواد إلكتروليتيّة توصل التيار الكهربى غالبا . نظرا لقدرتها على التأين
٩ - سرعة التفاعلات	بطيئة لأنها تتم بين جزيئات .	سريعة لأنها تتم بين أيونات .
١٠ - البلمرة أو التجمع	تتميز معظمها بقدرتها على تكوين بوليمرات .	لا توجد غالبا .
١١ - المشابهة الجزيئية (الايزوميرزم)	توجد بين كثير من المركبات .	لا توجد غالبا بين جزيئات مركباتها هذه الخاصة .

الصيغة الجزيئية والصيغة البنائية للمركبات العضوية

الصيغة الجزيئية : Molecular Formula

هي صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر في المركب فقط ولا تبين طريقة ارتباط الذرات مع بعضها في الجزيء .

الصيغة البنائية : Structural Formula

هي صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر في الجزيء وطريقة ارتباط الذرات مع بعضها بالروابط التساهمية . فعدد الروابط التساهمية حول الذرة تبين تكافؤها فكل رابطة تساهمية واحدة تمثل تكافؤاً واحداً، ولكل عنصر يدخل في تركيب المركبات العضوية تكافؤ محدد وثابت وهو في ذرة الكربون (رباعي) وفي ذرة الهيدروجين (أحادي) وفي ذرة الأكسجين (ثنائي) وفي ذرة النيتروجين (ثلاثي).



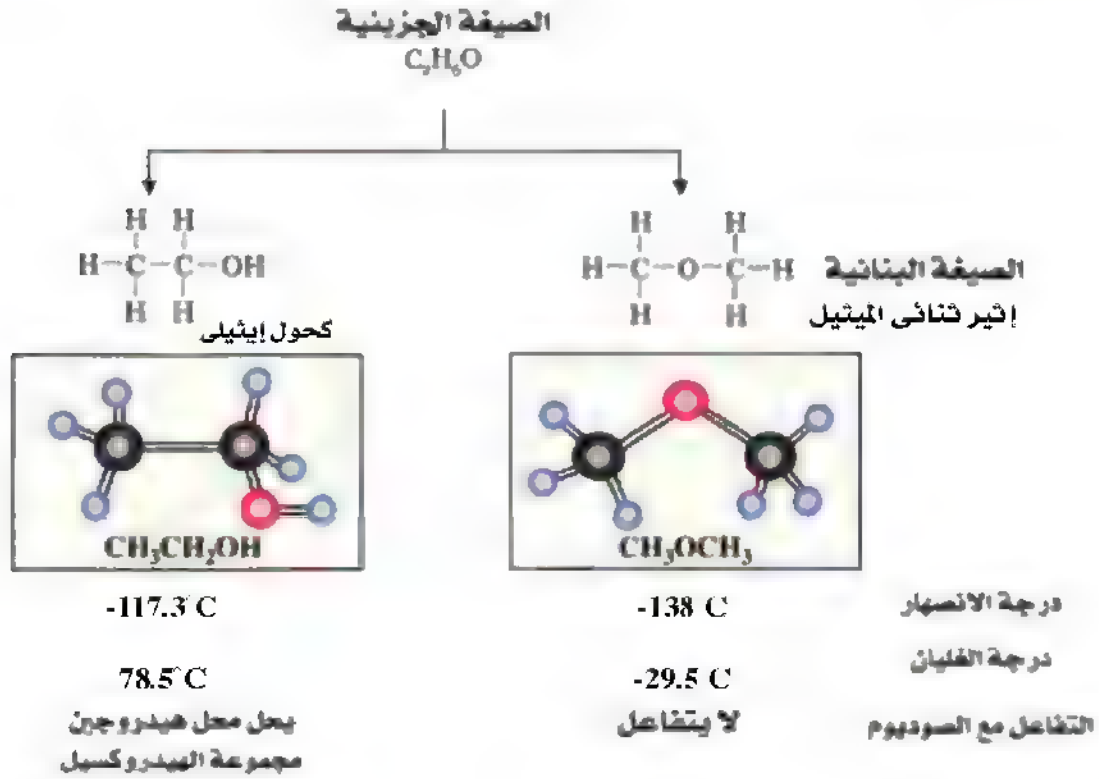
التمرين : وضع الصيغة البنائية للمركبات الآتية :

الصيغة الجزيئية	CH_4O	C_2H_2	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
الصيغة البنائية	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} & \text{Cl} \\ & \\ \text{H} - \text{C} - & \text{C} - \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$

المشابهة الجزيئية (التشكل) : Isomerism

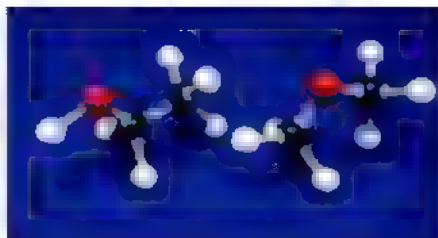
هي ظاهرة وجود عدة مركبات عضوية تشترك في صيغة جزيئية واحدة ولكنها تختلف عن بعضها في صيغتها البنائية والخواص الكيميائية والفيزيائية.

ويتضح ذلك في الصيغة الجزيئية C_2H_6O التي تمثل مركبين مختلفين تماما هما الكحول الايثيلي و اثير ثنائي الميثيل .



ملحوظة :

كتابة الصيغ البنائية تظهر الجزيء كما لو كان مسطحا - إنما هو في الواقع جزيء مجسم تتجه ذراته في الأبعاد الفراغية الثلاثة وتوضيح شكل الجزيء الصحيح يجب استخدام النماذج الجزيئية وهي أنواع عديدة - أحد هذه الأنواع يستخدم كرات من البلاستيك وتمثل فيه ذرات كل عنصر بلون معين وحجم معين .



النماذج الجزيئية شكل (٥ - ١)

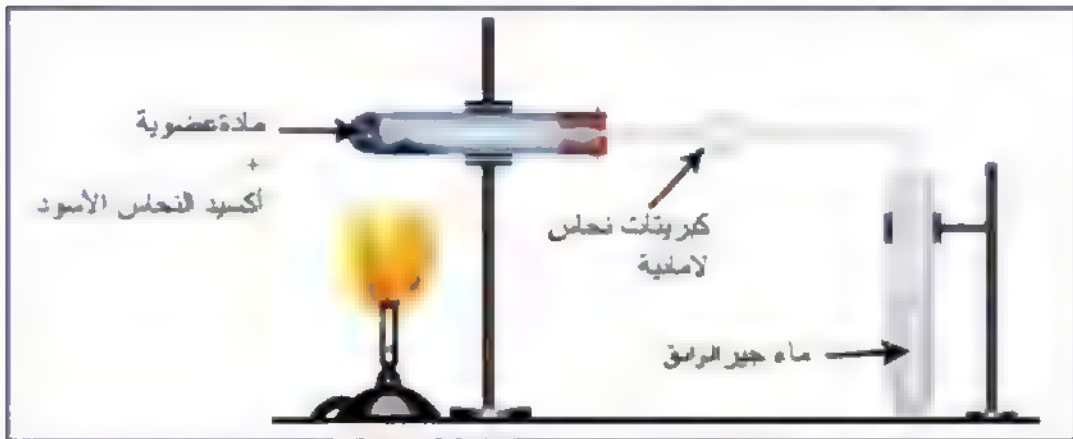


الكشف عن الكربون والهيدروجين في المركبات العضوية :

تجربة عملية :

ضع في أنبوبة اختبار قليل من أي مادة عضوية (قماش - جلد - ورق - بلاستيك) واغسلها مع أكسيد النحاس $CuO(II)$ في أنبوبة اختبار لتحمل الحرارة ثم سخن ثم أمدد الأبخرة والغازات الناتجة على مسحوق كبريتات النحاس (II) اللامنية البيضاء - ثم على ماء الجير (شكل ٥ - ٢) .

دون مشاهداتك وماذا تستنتج ؟ ثم أكتب معادلات التفاعل .



تجربة الكشف عن الكربون والهيدروجين في المركبات العضوية

شكل (٥ - ٢)

المشاهد :

- ١ - يتحول لون كبريتات النحاس الأبيض إلى اللون الأزرق مما يدل على امتصاصها لبخار الماء الذي تكون من أكسجين أكسيد النحاس وهيدروجين المادة العضوية .
- ٢ - يتعكر ماء الجير مما يدل على خروج غاز ثاني أكسيد الكربون الذي تكون من أكسجين أكسيد النحاس وكربون المادة العضوية .

الاستنتاج :

المركب العضوي يحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين :



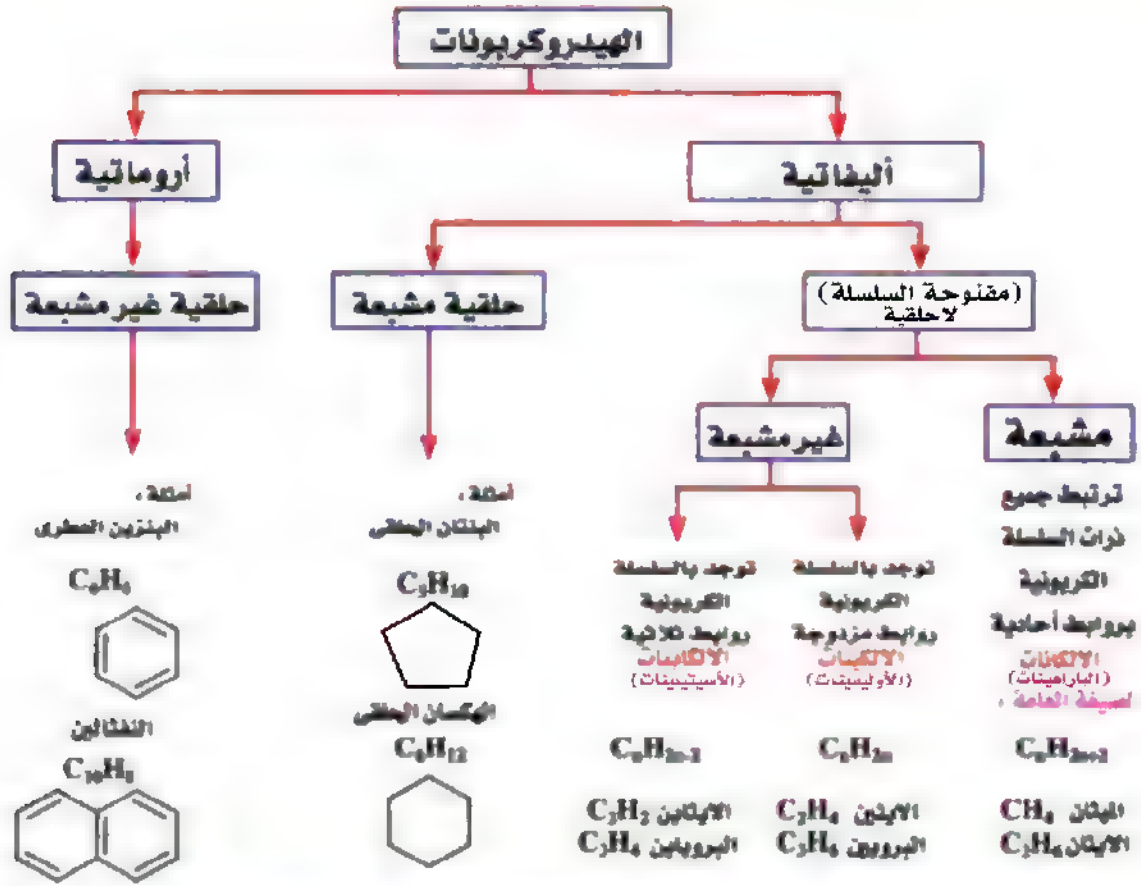
تصنيف المركبات العضوية

يتكون البناء الأساسى لاي مركب عضوى من عنصرى الكربون والهيدروجين فيما يعرف بالهيدروكربونات وتعتبر كافة أنواع المركبات العضوية الباقية مشتقات للهيدروكربونات .

الهيدروكربونات Hydrocarbons

هى مركبات عضوية تحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين فقط .

ويمكن تقسيم الهيدروكربونات إلى الأقسام المبينة فى الجدول التالى وسنتناول دراسة كل قسم منها بالتفصيل بعد ذلك .



وبين الجدول اسماء وصيغ العشرة مركبات الاولى في سلسلة الالكانات :

الاسم	الصيغة	$C_n H_{2n+2}$
ميثان	CH_4	CH_4
ايثان	CH_3-CH_3	C_2H_6
بروبان	$CH_3-CH_2-CH_3$	C_3H_8
بيوتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	C_4H_{10}
بنتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{12}
هكسان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{14}
هبتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{16}
اوكتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{18}
نونان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{20}
ديكان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{22}$

ومن الجدول السابق نلاحظ ما يلي :

- جميع الالكانات لها الصيغة العامة $C_n H_{2n+2}$ حيث (n) عدد ذرات الكربون .
- كل مركب يزيد عن الذي يسبقه بمجموعة ميثيلين ($-CH_2-$) .
- جميع مركبات السلسلة تنتهي بالمقطع أن (ane) الذي يدل على انتمائه لسلسلة الالكانات
أما المقطع الاول من الاسم فيدل غالبا على عدد ذرات الكربون (ميث = 1 Meth . ايث = 2 Eth
بروب = 3 Prop . بيوت = 4 But . بنت = 5 Pent وهكذا) وتكون الالكانات سلسلة متجانسة .

السلسلة المتجانسة Homologous Series :

هي مجموعة من المركبات يجمعها قانون جزيئي عام وتشارك في خواصها الكيميائية وتدرج في خواصها الفيزيائية مثل (درجة الغليان) .
وتلعب الالكانات دورا هاما كوقود ومواد أولية تستخدم في تحضير العديد من المركبات العضوية الأخرى . وتوجد بكميات كبيرة في النفط الخام . ويتم فصلها عن بعضها بواسطة التقطير التجزيئي .

فالميثان يوجد بنسبة تتراوح بين 50% إلى أكثر من 90% في الغاز الطبيعي المستخدم حالياً كوقود في المنازل . كما يعبا البروبان والبيوتان في اسطوانات ويستخدم أيضا كوقود . أما الالكانات الأطول في السلسلة الكربونية فتوجد في الكيروسين وزيت الديزل وزيوت التشحيم وشمع البارافين .

مجموعة أو شق الالكيل (R-) Alkyl Radical :

هي مجموعة ذرية لا توجد منفردة وتشتق من الالكان المقابل بعد نزع ذرة هيدروجين منه - وتسمى باسم الالكان المشتقة منه باستبدال المقطع (آن) بالمقطع (يل) - ويرمز لها بالرمز (R) وصيغتها العامة C_nH_{2n+1} . ويبين الجدول التالي أمثلة لذلك :-

R-H ألكان C_nH_{2n+2}	$\xrightarrow{-H}$ (R-) شق الكيل C_nH_{2n+1}	أمثلة
ميثان CH_4	ميثيل $-CH_3$	كلوريد ميثيل CH_3Cl
إيثان C_2H_6	إيثيل $-C_2H_5$	بروميد إيثيل C_2H_5Br
بروبان C_3H_8	بروبيل $-C_3H_7$	يوديد البروبيل C_3H_7I
بيوتان C_4H_{10}	بيوتيل $-C_4H_9$	كلوريد بيوتيل C_4H_9Cl

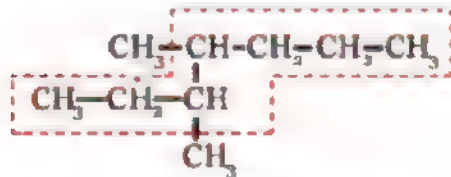
تسمية الالكانات (بنظام الايوباك) :

استخدم الكيميائيون القدماء أسماء للمركبات العضوية القليلة التي كانوا يعرفونها آنذاك وكانت هذه الأسماء تشير غالباً إلى المصدر الذي استخلص منه هذا المركب وعرفت هذه الأسماء بالأسماء الشائعة . ومع التقدم المستمر وكثرة المركبات العضوية اتفق علماء الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية .

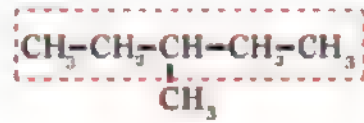
International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

على إتباع نظام معين في تسمية أى مركب عضوى تمكن كل من يقرأه أو يكتبه من التعرف الدقيق على بناء هذا المركب .

- والإسم الشائع أو القديم للالكانات هو الباراهينات ويتبع في تسميتها الخطوات التالية ،
- ١ - تحدد أطول سلسلة كربونية متصلة (سواء كانت مستقيمة أو متفرعة) ومنها يحدد اسم الالكان .



السلسلة الأساسية هي الهبتان

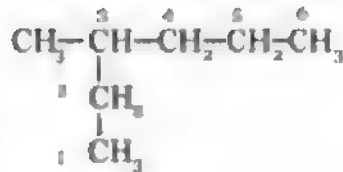


السلسلة الأساسية هي البنتان

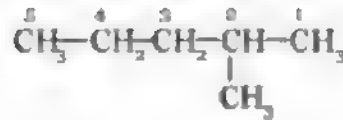
- ٢ - ترقيم ذرات الكربون ،

أ - إذا كانت أطول سلسلة كربونية خالية من التفرعات - ترقيم ذرات الكربون من أي طرف هي السلسلة الأيمن أو الأيسر .

ب - إذا كانت أطول سلسلة كربونية متصلة بمجموعة ألكيل أو أي ذرات أخرى يبدأ ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف الأقرب لمكان التفرع - وتبدأ التسمية برقم ذرة الكربون الذي يخرج منها الفرع مع وضع فاصلة (.) بين كل رقمين وخط قصير (-) بين الرقم والإسم - ثم اسم الفرع - وتنتهي التسمية باسم الالكان .

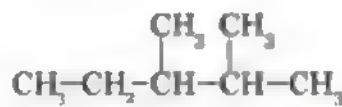


3 - ميثيل هكسان

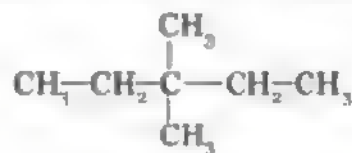


2 - ميثيل بنتان

- ٢ - إذا تكررت المجموعة الفرعية في السلسلة الكربونية تستخدم المقدمات ثنائي أو ثلاثي أو رباعي للدلالة على عدد التكرار .

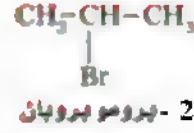
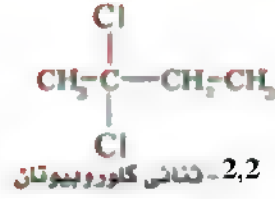


3,2 - ثنائي ميثيل بنتان

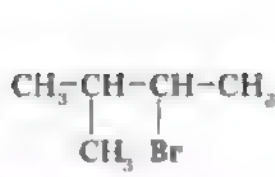


3,3 - ثنائي ميثيل بنتان

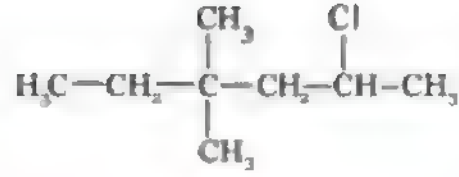
- ٤ - إذا كان الفرع ذرة هالوجين مثل الكلور أو البروم أو مجموعة NO_2 - فيكتب اسمها منتهيا بحرف (و) فيقال كلورو أو برومو أو نيترو .



٥ - إذا كانت الفروع مختلفة (مجموعة الكيل وهالوجينات مثلا) فترتب حسب الترتيب الأبجدي لأسمائها اللاتينية. بعد أن يتم الترقيم من الطرف الذي يعطى لكل الفروع أقل مجموع ممكن.

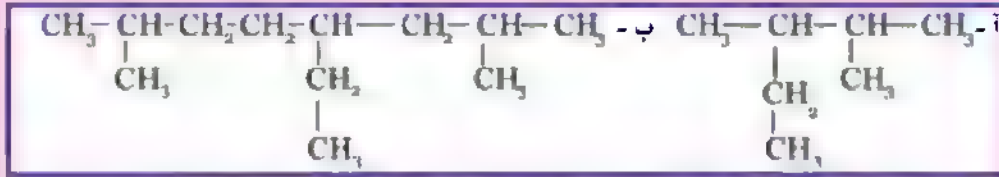


2 - برومو - 3 - ميثيل بيوتان



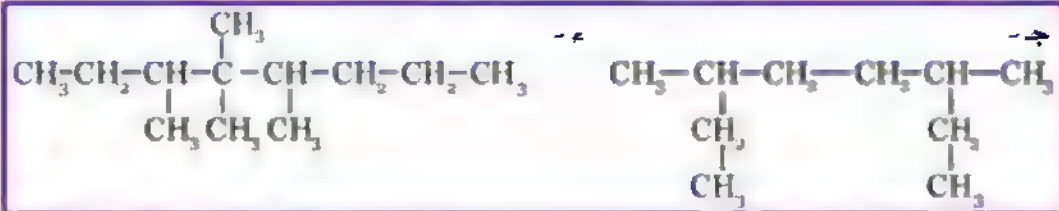
2 - كلورو - 4,4 - ثنائي ميثيل هكسان

تمرين ١ : أكتب أسماء المركبات الآتية حسب نظام الأيوباك :



4 - إيثيل - 7,2 - ثنائي ميثيل أوكتان

3,2 - ثنائي ميثيل بنتان



3,4,4,5 - رباعي ميثيل أوكتان

6,3 - ثنائي ميثيل أوكتان

وستتناول بالذكر مثال على الألكانات (الميثان) من حيث تواجدها في الطبيعة وتحضيرها

الميثان CH₄ Methane

هو أول سلسلة الألكانات ويعتبر أبسط المركبات العضوية على الإطلاق - ويكون نسبة كبيرة قد تصل إلى أكثر من 90% من الغاز الطبيعي الموجود في باطن الأرض أو مصاحباً للبتروول . كما يوجد في مناجم الفحم التي قد تتعرض للانفجار نتيجة اشتعاله ويسمى الغاز أحياناً بـغاز المستنقعات لأنه يخرج على هيئة فقاعات من قاع المستنقعات نتيجة لتحلل المواد العضوية .

تحضير الميثان في المختبر :

كما يحضر الميثان في المعمل بالتقطير الجاف لمخلع أسيتات الصوديوم اللامائية مع الجير الصودي باستخدام جهاز كالمبين بالشكل (٥ - ٣) .



شكل (٥ - ٣)

جهاز تحضير غاز الميثان في المعمل

وبلاحظ أن الجير الصودي هو خليط من الصودا الكاوية NaOH والجير الحي (أكسيد الكالسيوم CaO) ولا يدخل الأخير في التفاعل إنما يساعد على خفض درجة انصهار الخليط .

الخواص العامة للألكانات :

أ - الخواص الفيزيائية :

١ - الألكانات التي تحتوي من 1 : 4 ذرة كربون عبارة عن غازات في درجة الحرارة العادية فالميثان يستخدم كوقود في المنازل . أما خليط البروبان والبيوتان فتسال وتعبأ في اسطوانات تستخدم كوقود . وحيث أن البروبان أكثر تطايرا (اقل في درجة الغليان) من البيوتان . لذا نجد أن نسبة البروبان تكون أكثر في المناطق الباردة . أما في المناطق الدافئة فتحتوي اسطوانات الغاز على نسبة أكبر من البيوتان .

٢ - الألكانات التي تحتوي من 5 - 17 ذرة كربون سائل مثل الجازولين والكيروسين و يستخدم كوقود أيضا .

٣ - المركبات التي تحتوي على أكثر من 17 ذرة كربون مواد صلبة مثل شمع البرافين . أي أنه كلما زاد عدد ذرات الكربون (الكتلة الجزيئية) للألكان زادت درجة الغليان .

٤ - الألكانات مواد غير قطبية لا تذوب في الماء - لذا تغطي الفلزات بالألكانات الثقيلة مثل الشحم لتحميها من التآكل .

ب - الخواص الكيميائية :

ترتبط ذرات الكربون ببعضها في الألكانات بروابط من نوع سيجما (σ) القوية التي يصعب كسرها إلا تحت ظروف خاصة - لذا نجد أن الألكانات حاملة نسبيا في تفاعلاتها الكيميائية .

١ - الاحتراق : تحترق الألكانات وتكون ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء - وهي تفاعلات طاردة للحرارة لذا تستخدم كوقود .

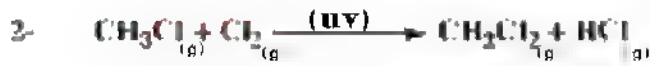


٢ - التفاعل مع الهالوجينات :

تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات بالتسخين إلى 400°C أو في وجود الأشعة فوق البنفسجية (uv) في سلسلة من تفاعلات الاستبدال (Substitution reactions) ويتوقف الناتج على نسبة كل من الميثان والهالوجين في خليط التفاعل .



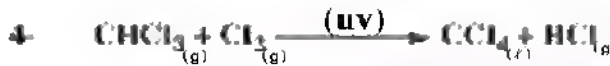
كلوريد ميثيل
(كلورو ميثان)



ثنائي كلورو ميثان
(كلوريد الميثيلين)



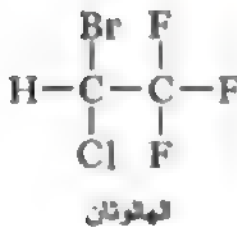
ثلاثي كلورو ميثان
(كلورو فورم)



رباعي كلورو ميثان
(رباعي كلوريد الكربون)

مدرّب : ما هي نواتج تفاعل الإيثان مع الكلور ، اكتب الصيغ البنائية لها -

استخدامات مشتقات الألكانات الهالوجينية



١- استخدم الكلوروفورم CHCl_3 لمدة طويلة كمخدر ، ولكن توقف استخدامه لأن عدم التقدير الدقيق للجرعة اللازمة لكل مريض تسبب في وفيات كثيرة ، ويستخدم حالياً بأمان أكثر مخدر الهالوثان وصيغته $\text{CHBrCl}-\text{CF}_3$ وهو (2 - برومو - 2-كلورو - 1,1,1- ثلاثي فلوروايثان) .

٢- يستخدم مركب 1,1,1- ثلاثي كلورو إيثان في عمليات التنظيف الجاف .

٣- استخدمت الفريونات في أجهزة التكييف والثلاجات وكمواد دافعة للسوائل والروائح وكمغلفات للأجهزة الإلكترونية - والفريونات عبارة عن مشتقات هالوجينية للألكانات مثل CF_4 رباعي فلوريد الكربون (رباعي فلوروميثان ولكن أشهرها هو ثنائي كلورو - ثنائي فلوروميثان CF_2Cl_2 وتستخدم الفريونات بكميات كبيرة لرخص ثمنها وسهولة إسالتها - وهي غير سامة ولا تسبب تآكلاً في المعادن ، إلا أنها تسببت في تآكل طبقة الأوزون التي تقي الأرض من أخطار الأشعة فوق البنفسجية - وهناك اتفاقاً دولياً يحرم استخدامها بداية من عام 2020

٢- التكسير الحراري الحفزي Thermal Catalytic Craking

تجرى هذه العملية أثناء تكرير البترول وذلك لتحويل التوائج البترولية الطويلة السلسلة والثقيلة (الأقل استخداما) إلى جزيئات أصغر وأخف الأكثر استخداما. وتتم عملية التكسير بتسخين منتجات البترول الثقيلة وتحت ضغط مرتفع في وجود عوامل حفازة فينتج نوعين من المنتجات.

أ - الكائنات ذات سلسلة قصيرة تستخدم كوقود للسيارات مثل الجازولين الذي يحتاجه

العالم باضطراء مستمر .

ب - الكينات ذات سلسلة قصيرة مثل الإيثين والبروبين التي تقوم عليها صناعات

كيميائية كثيرة أهمها صناعة البولييمرات.



الاهمية الاقتصادية للألكانات :

١- الحصول على الكربون المجزا (اسود الكربون) :

يدخل الكربون المجزا بكميات كبيرة في صناعة إطارات السيارة وكصيفة في العبر

الأسود والبويات وورنيش الأحذية . ويمكن الحصول عليه بتسخين الميثان (بمعزل عن

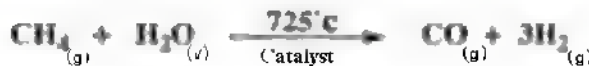
الهواء) لدرجة 1000°C .



٢- الحصول على الغاز المائي :

الغاز المائي هو خليط من غازي الهيدروجين وأول أكسيد الكربون وهو يستخدم كمادة

مختزلة أو وقودا قابلا للاشتعال .



ب- الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة مفتوحة السلسلة :

تقسم الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة مفتوحة السلسلة إلى مجموعتين :

١- مجموعة الألكينات Alkenes وتتميز بوجود رابطة مزدوجة في السلسلة الكربونية .

٢- مجموعة الألكاينات Alkynes وتتميز بوجود رابطة ثلاثية في السلسلة الكربونية .

١- الألكينات Alkenes الأليفاتية

هي هيدروكربونات توجد بين ذرات الكربون في جزيئاتها رابطة مزدوجة على الأقل - ويمكن اعتبار الألكينات مشتقات من الألكانات وذلك بانتزاع ذرتي هيدروجين من جزيئ الألكان المقابل ولذلك فهي تكون سلسلة متجانسة قانونها العام C_nH_{2n} وكل مركب في هذه السلسلة يقل عن مثيله في سلسلة الألكانات بذرتي هيدروجين.

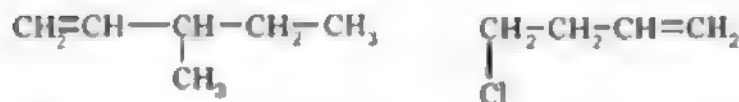
تسمية الألكينات :

١- تتبع نفس الخطوات التي اتبعناها في تسمية الألكانات . وهي اختيار أطول سلسلة كربونية ويستبدل المقطع (ان) في اسم الألكان بالمقطع (ين) في اسم الألكين على أن يسبق هذا المقطع رقم ذرة الكربون المرتبطة بالرابطة المزدوجة الأقرب إلى بداية السلسلة .



2- بنتين بروبين

٢- يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب إلى الرابطة المزدوجة بغض النظر عن موقع أي مجموعات أخرى.



3- مثيل -1- بنتين 4- كلورو -1- بيوتين

وتتميز الألكينات بوجود الرابطة المزدوجة، التي تتكون من رابطتين، إحدى هاتين الرابطتين من نوع سيجما (σ) القوية أما الرابطة الأخرى فهي من نوع باي (π) الضعيفة سهلة الكسر مما يفسر نشاط الألكينات .

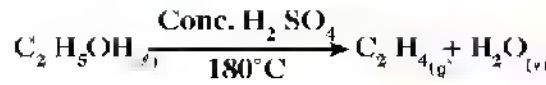
ونتناول بالذكر مثال على الألكينات (الإيثين) من حيث تحضيره :

الإيثين C_2H_4 Ethene

الاسم الشائع للإيثين هو الإثيلين - وهو أول مركبات الألكينات .

تحضير الإيثين في المعمل

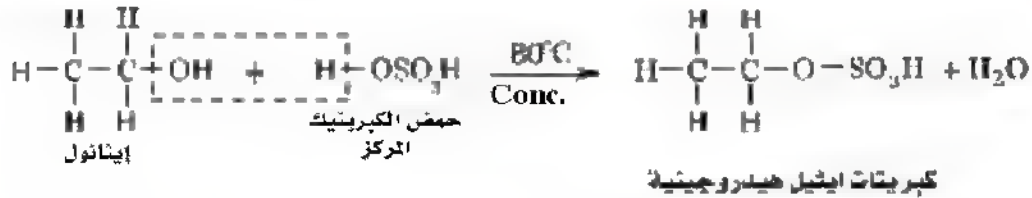
يحضر الإيثين بانتزاع الماء من الكحول الإيثيلي بواسطة حمض الكبريتيك المركز الساخن إلى $180^\circ C$ باستخدام جهاز كالمبين بالشكل (٥ - ٤) .



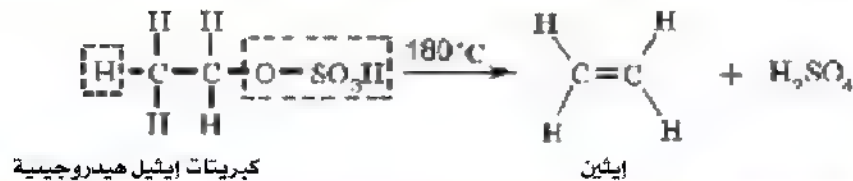
جهاز تحضير الإيثين في المعمل شكل (٥ - ٤)

ويتم هذا التفاعل على خطوتين متتاليتين :

١- يتفاعل الإيثانول مع حمض الكبريتيك المركز مكونا كبريتات إيثيل هيدروجينية .

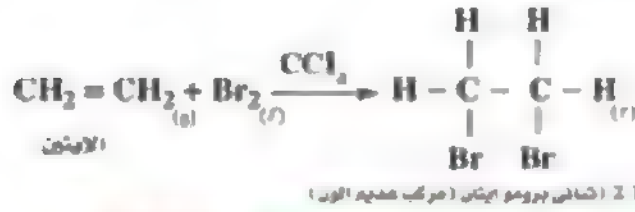


٢- تتحلل كبريتات الإيثيل الهيدروجينية بالحرارة ويتكون الإيثين :



ب) إضافة الهالوجينات : (الهجنة)

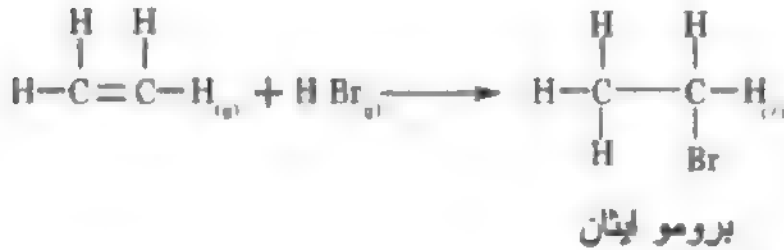
تتفاعل الهالوجينات مع الألكينات بالإضافة . ويستغل هذا التفاعل للكشف عن الألكينات غير المشبعة فعند رج الإيثين مع البروم المذاب في رابع كلوريد الكربون يزول لون البروم الأحمر ويتكون 2.1 . ثنائي برومو إيثان عديم اللون .



ج) إضافة هاليدات الهيدروجين (الأحماض الهالوجينية) (H⁺X⁻)

تتفاعل الألكينات بالإضافة مع هاليدات الهيدروجين وهي مادة غير متماثلة حيث تنكسر الرابطة (π) وتتصل ذرة هيدروجين بإحدى ذرتي الكربون في الرابطة (π) وذرة الهالوجين بذرة الكربون الأخرى ويتكون هاليد الألكيل المقابل - وتتوقف نواتج الإضافة على نوع الألكين.

أ) إذا كان الألكين متماثل (أي أن ذرتي الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة ترتبطان بنفس العدد من ذرات الهيدروجين) - فتضيف أي من ذرتي الكربون ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى تضيف ذرة الهالوجين.



ب) إذا كان الألكين غير متماثل (أي أن ذرتي الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة ترتبط كل منهما بعدد غير متساو من ذرات الهيدروجين) ، نجد أن ذرة الهيدروجين H⁺ تضاف إلى ذرة الكربون الأغنى بالهيدروجين - بينما تتجه ذرة الهالوجين X⁻ إلى ذرة الكربون الأخرى المتصلة بعدد أقل من ذرات الهيدروجين . وتسمى هذه القاعدة بقاعدة ماركوفنيكوف .



2- پرومو پروپان

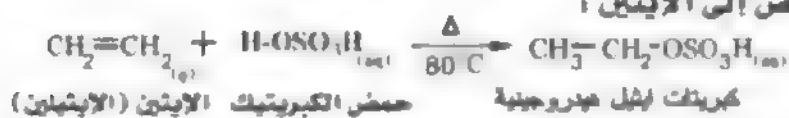
قاعدة ماركونيكوف :

عند إضافة متفاعل غير متماثل (HX أو $\text{H}-\text{OSO}_3\text{H}$) إلى ألكين غير متماثل فإن الجزء الموجب (H^+) من المتفاعل يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لعدد أكبر من ذرات الهيدروجين - والجزء السالب (X) يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لعدد أقل من ذرات الهيدروجين -

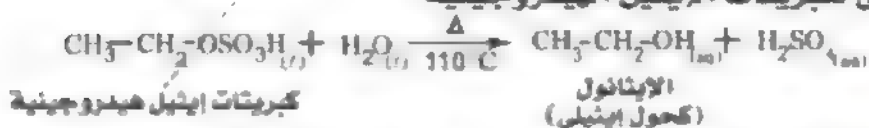
(د) إضافة الماء : (الهيدرة الحفزية)

نظراً لأن الماء الكتروليت ضعيف فإن تركيز أيون الهيدروجين الموجب يكون ضعيفاً ولا يستطيع كسر الرابطة المزدوجة لذا لا يتم التفاعل إلا في وسط حامضي لتوفير أيون الهيدروجين الموجب لذا يضاف حمض الكبريتيك المركز أولاً إلى الإيثين فتتكون كبريتات الإيثيل الهيدروجينية التي تتحلل مانحاً مكونه الكحول الإيثيلي .

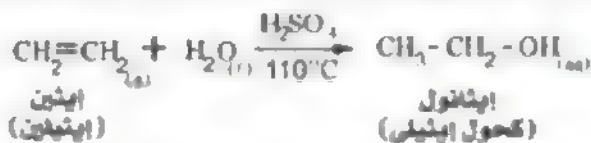
١ - إضافة العضف إلى الايشين :



٢ - التحلل المائي لكبريتات الايثيل الهيدروجينية



ويالجم



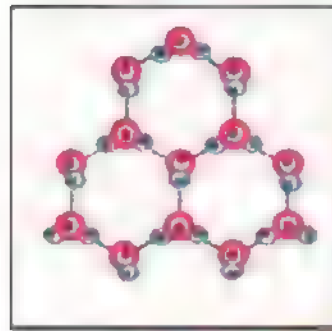
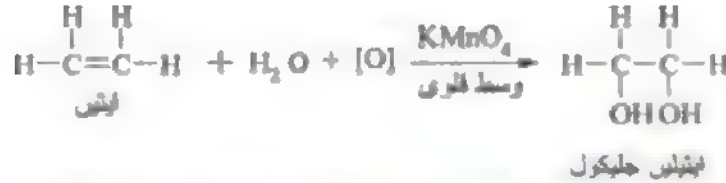
* هيليرة حضرية

١- الأكسدة:

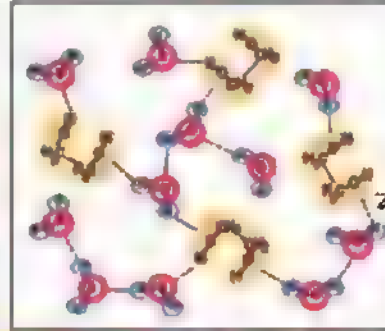
تتأكسد الألكينات بالعوامل المؤكسدة مثل فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 أو برمنجنات البوتاسيوم القلوية البنفسجية KMnO_4 وتتكون مركبات ثنائية الهيدروكسيل تعرف بالجلابكولات.

تفاعل باير Baeyr's reaction :

عند إمرار غاز الايثين في محلول برمنجانات البوتاسيوم في وسط قلوي يزول لون برمنجانات البوتاسيوم وهو اختبار هام للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة .



بلورات الثلج



الإيثيلين جليكول في الماء

شكل (٥ - ٥)

روابط هيدروجينية

والإيثيلين جليكول هو المادة الأساسية المانعة لتجمد المياه في مبردات السيارات حيث أنه يكون روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فيمنع تجمع جزيئات الماء مع بعضها على هيئة بلورات ثلج كما هو موضح بشكل (٥ - ٥) .

٤ - البلمرة : Polymerization

كلمة بوليمر كلمة لاتينية الأصل معناها عديد الوحدات . وتعتبر عملية البلمرة من التفاعلات الكيميائية الهامة التي فتحت الباب على مصراعيه لتحضير العديد من المنتجات التي ساهمت في ازدهار الحضارة . والبلمرة عبارة عن تجمع عدد كبير من جزيئات مركبات بسيطة يتراوح عددها من المائة حتى المليون لتكوين جزيء كبير عملاق ذات كتلة جزيئية كبيرة ويسمى الجزيء الأولي الصغير بالمونومر . بينما يسمى الجزيء الكبير الناتج من عملية البلمرة بالبوليمر .

وهناك طريقتين أساسيتين لعملية البلمرة :

١ - البلمرة بالإضافة : Addition Polymerization

وتتم بإضافة أعداد كبيرة جدا من جزيئات مركب واحد صغير وغير مشبع إلى بعضها

لتكون جزء مشبع كبير جدا مثل البولي ايثيلين .

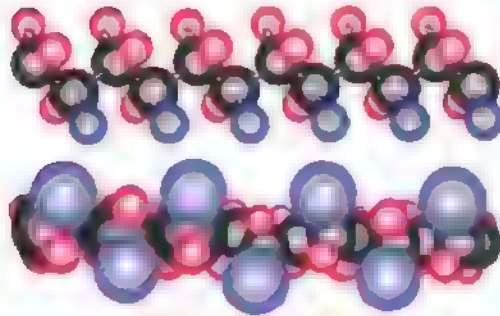
وتتميز الالكينات بأنها تكون بوليمرات بالإضافة - فعند تسخين الايثين تحت ضغط كبير (حوالي 1000 atm) في وجود فوق الأكاسيد كمادة بادئة للتفاعل يتكون البولي ايثيلين الذي تبلغ كتلته الجزيئية 50000 (لاحظ أن الكتلة الجزيئية للايثين = 28 فقط) وتفسر عملية بلمرة الايثين بالإضافة إلى أن الرابطة باى تنكسر ويتحرر الكترونى هذه الرابطة ويصبح لكل ذرة كربون الكترون حر. ثم ترتبط ذرات الكربون عن طريق الكترونها الحرة مع بعضها بروابط تساهمية أحادية مكونة سلاسل طويلة من جزيئات البولييمر .

ويتبين ذلك فى المعادلات الآتية :

الشكل البنائى لبعض البوليمرات



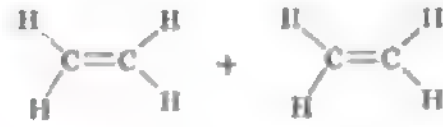
أ- بولي بروبيلين



ب- بولي كلورو ايثين (PVC)



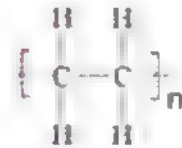
ج- بولي رباعى فلورو ايثين (التفلون)



ضغط
حرارة
عوامل مساعدة



بأرباط جديدة كبير من
ذرات الكربون بروابط
تساهمية يتكون



بوليمر بولي ايثيلين

الأشكال البنائية لبعض البوليمرات شكل (٥ - ٦)

ويوضح الجدول التالي بعض مونومرات الألكينات ومشتقاتها الناتجة بالإضافة ونهم استخداماتها.

المونومر	البوليمر	الاسم التجاري	خواصه	استخداماته
إيثين $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ بولي إيثيلين	بولي إيثيلين (PE)	لين ويتحمل المواد الكيميائية	الرقائق والأكياس البلاستيك - الزجاجات البلاستيك - الخرطوم.
بروبين $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \right]_n$ بولي بروبيلين	بولي بروبيلين (PP)	قوى وصلب	السجاد - المفارش - الشكاير البلاستيك - المعليات.
كلورو إيثين كلوريد فاينيل $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	$\left[\text{CH}_2-\text{CHCl} \right]_n$ بولي كلورو إيثين	PVC بولي فاينيل كلوريد	لين وقوى	مواسير الصرف الصحي والرى - أحذية - خرطوم مياه - هوازل الأرضيات - جراكن الزيوت المعدنية
رباعي فلورو إيثين $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$ بولي رباعي فلورو إيثين	تفلون	يتحمل الحرارة - غير قابل للالتصاق - هازل للكهرباء وخامل	تبطون أوائل الطهي (التيفال) - خيوط جراحية.

٢ - البلمرة بالتكاثف : Condensation Polymerization

ونتم بين مونومرين مختلفين يحدث بينهما عملية تكاثف أي ارتباط مع فقد جزيء بسيط مثل الماء - ويتكون بوليمر مشترك Copolymer ويعتبر هو الوحدة الأولى التي تستمر فيها عملية البلمرة بين جزيئاتها وستعرض لدراسة هذا النوع فيما بعد .

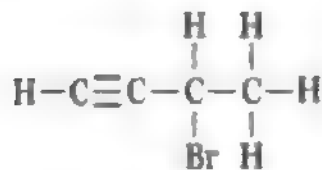
٢- الألكينات Alkynes
(الاستيلينات Acetylenes)

هي مجموعة من الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة توجد بين ذرات الكربون في السلسلة الكربونية رابطة ثلاثية واحدة على الأقل . وهي تكون سلسلة متجانسة قانونها العام C_nH_{2n-2} أى أن كل مركب منها يقل ذرتى هيدروجين عن مثيله من الألكينات وبالتالي أربعة ذرات هيدروجين عن مثيله من الألكانات . ونجد أن إحدى الروابط الثلاثية من نوع سيجما القوية إما الرابطتين الأخرين فمن نوع باى الضعيف لذا فهي مركبات شديدة النشاط .

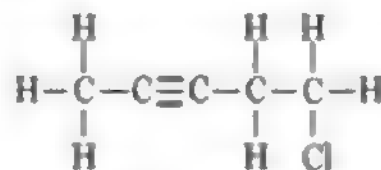
وأول مركبات هذه المجموعة الايثاين C_2H_2 واسمه الشائع هو الاستيلين والذي سميت هذه المجموعة باسمه .

تسمية الألكانات .

- ١ - تتبع نفس الطريقة السابقة التى استخدمناها في تسمية الألكانات بأن نختار أطول سلسلة كربونية متصلة ثم نسمى الألكان المقابل بعد استبدال النهاية (ان) بالنهاية (اين) .
- ٢ - نرقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثلاثية بغض النظر عن موقع أى مجموعات متفرعة أخرى .
- ٣ - يسبق اسم الألكاين رقم ذرة الكربون المتصلة بالرابطة الثلاثية .

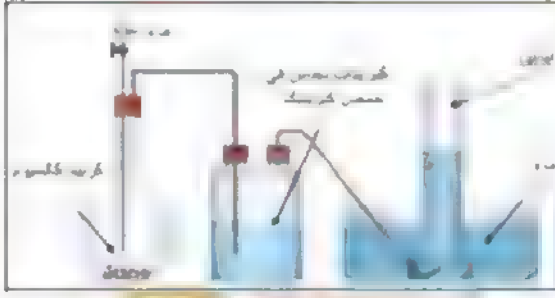


3- برومو - 1- بيوتاين



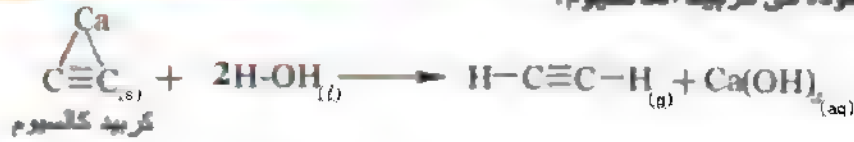
5- كلورو - 2- بنتاين

وستتناول بالذكر مثال على الألكاينات (الأسيتلين) من حيث تحضيره وخواصه الكيميائية



تحضير الايثاين في المعمل :

يحضر بتنقيط الماء على كربيد الكالسيوم (ثاني كربيد الكالسيوم) باستخدام جهاز كالمبين بشكل (٥ - ٧) .
يلاحظ أن الغاز قبل جمعه يمرر أولا على محلول كبريتات نحاس في حمض كبريتيك مخفف لازالة غاز الفوسفين و PH₃ وغاز كبريتيد الهيدروجين H₂S الناتجين من الشوائب الموجودة في كربيد الكالسيوم .



٢ - تحضير الايثاين في الصناعة من الغاز الطبيعي المحتوى على نسبة عالية من غاز الميثان بالتسخين لدرجة حرارة أعلى من 1400°C ثم التبريد السريع للناتج



خواص الايثاين :

أ - الاحتراق : يحترق الايثاين بلهب مدخن في الهواء الجوى تكون كمية الأكسجين محدودة وذلك لعدم احتراق الكربون تماما .



أما إذا كانت كمية الأكسجين وفيرة يحترق الايثاين تماما معطيا ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء من خلال تفاعل طارد للحرارة .

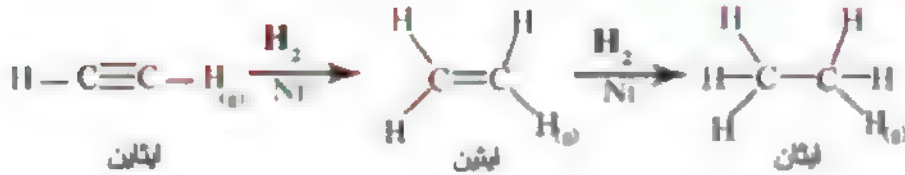


وتبلغ الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل حوالى 3000 C ولذا يستخدم ما يعرف بلهب الأكسي استيلين في لحام وقطع المعادن .

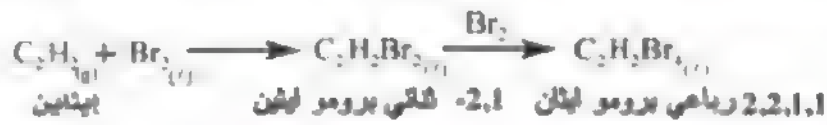
ب - تفاعلات الاساهه : نظرا لأن جزيء الايثاين يحتوى على رابطتين باى بجانب الرابطة سيجمما . فإنه يتفاعل بالإضافة على مرحلتين حيث تتحول الرابطة الثلاثية إلى رابطة

ثانية ثم إلى رابطة أحادية وتتضح تفاعلات الإضافة فيما يلي :

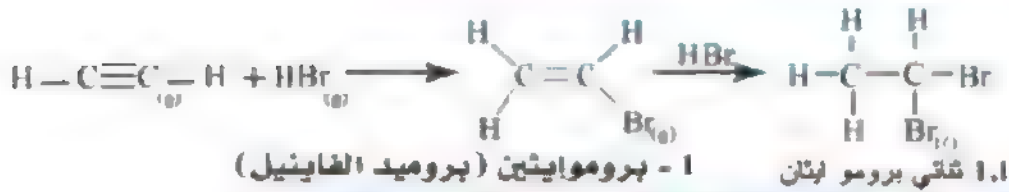
١ - الهدرجة في وجود النيكل المجزأ :



ب - الهلجنة : يتفاعل الإيثاين مع الهالوجينات بشدة وقد يكون التفاعل مصحوبا بلهب وضوء عندما يتفاعل مع الكلور ولكن عندما يمرر غاز الإيثاين في محلول البروم المذاب في رابع كلوريد الكربون يزال لون البروم الأحمر ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن عدم التشبع في جزئ الإيثاين .



٢ - إضافة الأحماض الهالوجينية أو هاليدات الهيدروجين (HX) :

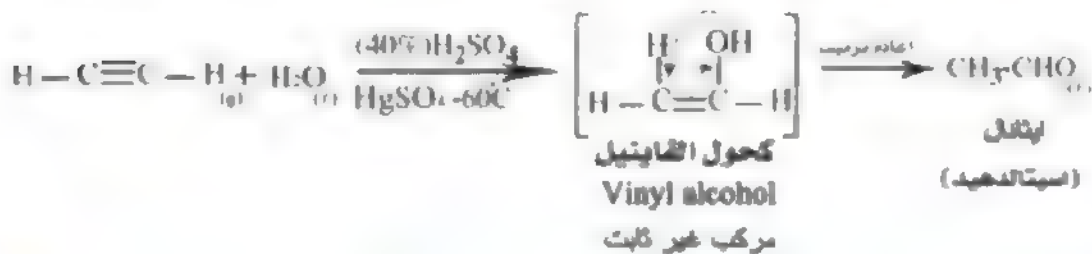


لماذا لا يتكون 2,1 ثنائي برومو إيثان ؟... (تذكر قاعدة ماركونيكوف)

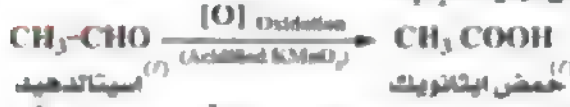
الحل :

٤ - إضافة الماء - الهيدرة الحفزية Catalytic Hydration

يتفاعل الإيثاين مع الماء بالإضافة وذلك في وجود عوامل حفز مثل حمض الكبريتيك وكبريتات الزنبق (II) عند 60°C لتكوين الإسيثالدهيد (الإيثانال) .



ويستغل هذا التفاعل في صناعة حمض الايثانويك وذلك باكسدة الايثانال (الاسيتالدهيد) وذلك لأهميته الحياتية وسوف نتعرف عليها في نهاية الباب ،



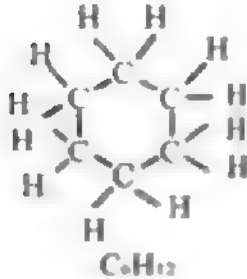
ويمكن كذلك الحصول على الايثانول (الكحول الإيثيلي) باختزال الايثانال [الاسيتالدهيد]



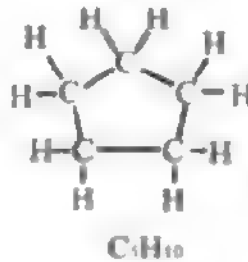
ثانياً ، الهيدروكربونات الحلقية

1. الحلقية المشبعة : الألكانات الحلقية Cycloalkanes

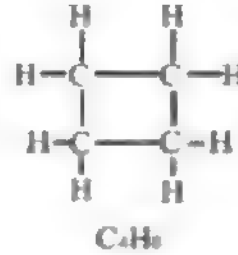
الهيدروكربونات التي تحتوى جزيئاتها على ثلاثة ذرات كربون فأكثر يمكن أن توجد في شكل حلقي . الصيغة العامة للألكانات الحلقية هي C_nH_{2n} وهي نفس الصيغة الجزيئية للألكينات الأليفاتية لذا يجب أن نفرق بينهما عند كتابة صيغتهما الجزيئية . ولا تختلف تسمية الألكانات الحلقية عن مثيلاتها غير الحلقية سوى وضع (سيكلو) في المقدمة أو (حلقي) في النهاية لتدل على التركيب الحلقي .



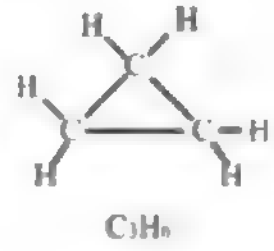
هكسان حلقي
(سيكلو هكسان)



بنتان حلقي
(سيكلو بنتان)



بيوتان حلقي
(سيكلو بيوتان)



بروبان حلقي
(سيكلو بروبان)

ويلاحظ أن الزوايا بين الروابط في البروبان الحلقي 60° بينما تساوى 90° في البيوتان الحلقي وهي تقل عن الزوايا 109.5° الموجودة في الألكانات غير الحلقية . وتؤدي هذه الزوايا الصغيرة إلى تداخل ضعيف بين الأوربيتالات الذرية وبالتالي يكون الارتباط بين ذرات الكربون ضعيفا في هذه المركبات لذا نجد أنها نشيطة للغاية - فالبروبان الحلقي مثلا يكون مع الهواء خليطا شديد الاحتراق - بينما البروبان المستقيم السلسلة أقل نشاطا بكثير أما السيكلو بنتان والسيكلو هكسان فمستقران وثابتان لأن الزوايا بين الروابط تقترب من 109.5° وبالتالي يكون التداخل بين الأوربيتالات قويا وتتكون روابط سيجمما قوية .

ب- الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة (المركبات الأروماتية العطرية)

ميز الكيميائيون القدماء بين نوعين من المركبات العضوية - المركبات العضوية المشتقة من الأحماض الدهنية وبها نسبة عالية من الهيدروجين وسميت بالمركبات الأليفاتية (الدهنية) ويعتبر الميثان أول أفرادها أما المركبات العضوية الأخرى المشتقة من بعض الراتنجات وبعض المنتجات الطبيعية ولها روائح عطرية مميزة وبها نسبة أقل من الهيدروجين فسميت بالمركبات الأروماتية (العطرية) ويعتبر البنزين العطري أول أفرادها . وتوجد المركبات العطرية في شكل حلقة بنزين واحدة أو حلقتين أو أكثر بمشتقاتهم العديدة .

تدريب : اكتب الصيغ الجزيئية لهذه المركبات ؟



أنثراسين
Anthracene



نفتالين
Naphthalene

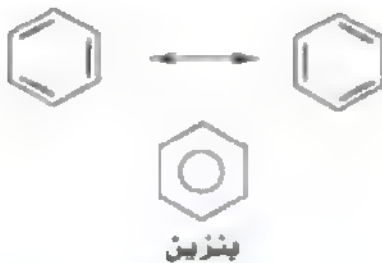


بنزين عطري
Benzene

ملحوظة : وقود السيارات هو الجازولين الذي يختلف تركيبه تماما عن البنزين العطري .

الصفة البنائية للبنزين :

استغرق التعرف على الصيغة البنائية للبنزين سنوات عديدة - فظنوا لأنه يتفاعل بالإضافة وبالإحلال وطول الروابط بين ذرات الكربون وسط بين طول الرابطة الأحادية والمزدوجة - وغيرها من الخواص التي حيرت العلماء مدة طويلة إلى أن توصل العالم الألماني كيكولي Kekule عام 1965 إلى الشكل السداسي الحلقى الذي تتبادل فيه الروابط المزدوجة والأحادية .



ويمكن الاكتفاء بالشكل :

بنزين

حيث تدل الحلقة داخل الشكل على عدم تركز الإلكترونات الستة عند ذرات كربون معينة.

تعزيز التنويع في الصناعة :

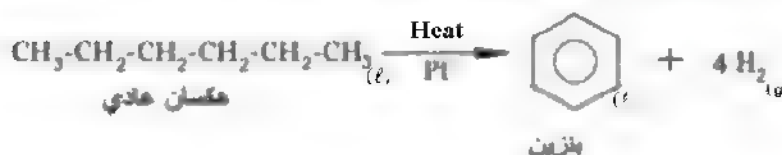
٩ - من قطران الفحم :

عند إجراء التقطير الاتلافي للضمم الحجري (تسخينه بمعزل عن الهواء) - يتحلل إلى غازات وسوائل أهمها مادة سوداء ثقيلة تسمى قطران الضمم - ويتبقى فحم الكوك. وعند إجراء عملية التقطير التجزيئي لقطران الضمم نحصل على مركبات عضوية لها أهمية اقتصادية كبيرة. وما يهتما هو البنزين الذي نحصل عليه عند درجة 80°C - 82°C .

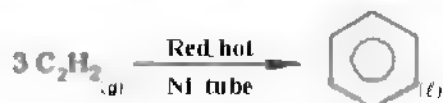
٦ - من المشتقات البترولية الاليفاتية :

نظرا للطلب الكبير على البنزين العطري باعتبارها مادة أولية هامة في الصناعات الكيميائية - أمكن الحصول عليه من المشتقات البترولية الأليفاتية بإحدى طريقتين :

١- من الهكسان العادي . يمرر الهكسان العادي في درجة حرارة مرتفعة على عامل حفز يحتوي على البلاتين - وتسمى هذه الطريقة إعادة التشكيل المحفزة Catalytic reforming



ب. يلمد الانسان اعمار الالبان في انبوبة من النيكل مسخنة لدرجة الاحمرار .

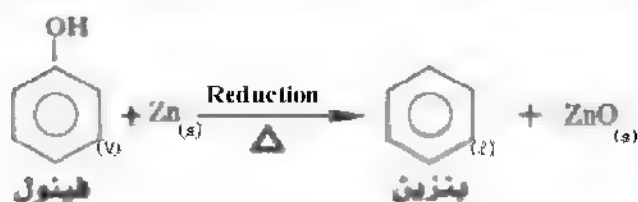


٢- من الضيق

وذلك بإمرار بخار الفينول على مسحوق الزنك الساخن الذي يختزل الفينول إلى

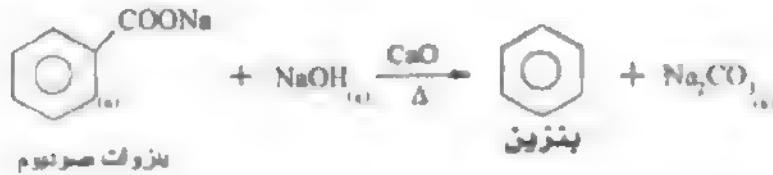
OH

المغزبين.



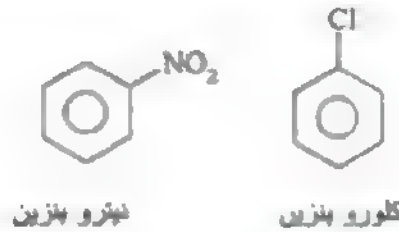
تحضير البنزين في المختبر :

يحضر البنزين نقيا في المختبر من التقطير الجاف لملح بنزوات الصوديوم مع الجير
الصودي (مثل تفاعل تحضير الميثان في العمل) .



تسمية مشتقات البنزين :

١- يسمى مشتق البنزين أحادي الإحلال بذكر اسم الذرة أو المجموعة الداخلة مصحوبا بكلمة
بنزين وتهاجم الذرة أو المجموعة الداخلة أى ذرة من الذرات الستة المتكافئة في الحلقة .



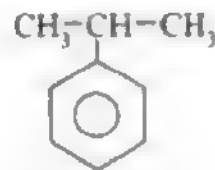
شق أو مجموعة الأريل (Ar-) Aryl radical :

هو الشق الناتج من نزع ذرة هيدروجين من المركب الأروماتى ويرمز له بالرمز (Ar-) .
فعند نزع ذرة هيدروجين مثلا من جزيء البنزين يسمى شق الأريل الناتج شق الفينيل
(C₆H₅) Phenyl .

تدريب : تسمية بعض المركبات الأروماتية :



C₆H₅-C₆H₅
ثنائي الفينيل

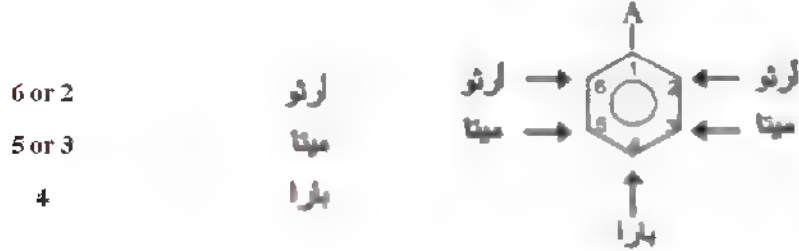


2 - فينيل بروبيل

ما الفرق بين ثنائي الفينيل والنفتالين ؟ أكتب الصيغة الجزيئية لكل منهما ؟

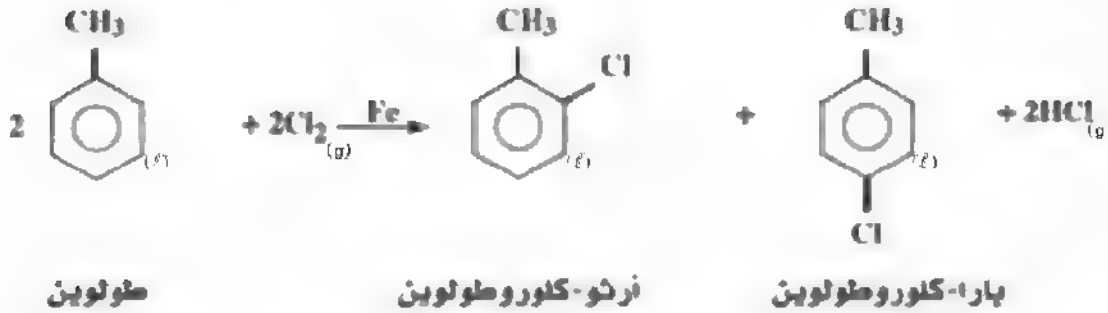
٢ - إذا كان البنزين ثنائي الإحلال فيوجد في ثلاثة متشابهات هي أورثو Ortho ويرمز لها

(o-) وميتا Meta ويرمز لها (m-) وبارا Para ويرمز لها (p-).



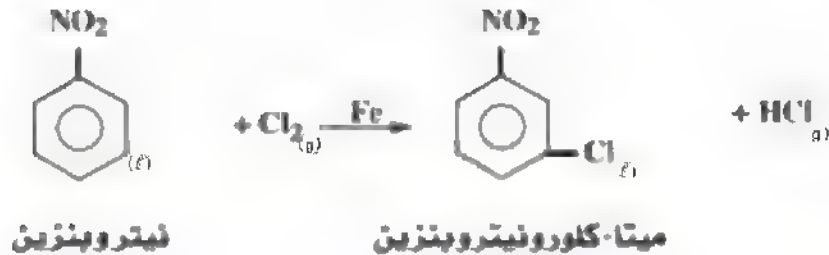
ويعتمد نوع الناتج على طبيعة المجموعة أو الذرة التي استبدلت ذرة الهيدروجين الأولى (A) وقد وجد أن هناك مجموعات توجه للموقعين أورثو وبارا ومجموعات أخرى توجه للموقع ميتا. ومن المجموعات التي توجه إلى الأورثو والبارا مجموعة الألكيل (R-). مجموعة الهيدروكسيل (OH-). ومجموعة الأمين (NH₂-) وذرة الهالوجين (X-).

مثال :

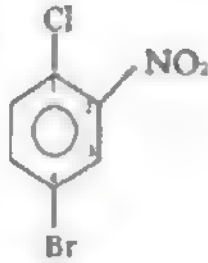


ومن المجموعات التي توجه للموقع ميتا مجموعة الألدهيد (CHO-)، مجموعة الكيتون (CO-)، مجموعة الكربوكسيل (COOH-) ومجموعة النيترو (NO₂-).

مثال :



٢ - إذا كان البنزين ثلاثي الإحلال فلا يمكن استخدام التعبيرات أركو وميتا وبارا - بل ترقم ذرات الكربون في الحلقة ونحدد رقم ذرة الكربون المرتبطة بكل مجموعة - ثم ترتب التسمية حسب الحروف الأبجدية باللغة اللاتينية فمثلا يكتب البروم قبل الكلور، والكلور قبل النيترو.



4 - برومو - 1 - كلورو - 2 - نيترو بنزين

وبلا حظ ان تسمية الاربوباك تأخذ بالتسمية عن طريق الارقام فقط .

الخواص الفيزيائية للبنزين

البنزين سائل شفاف لا يمتزج بالماء له رائحة مميزة يغلي عند 80°C

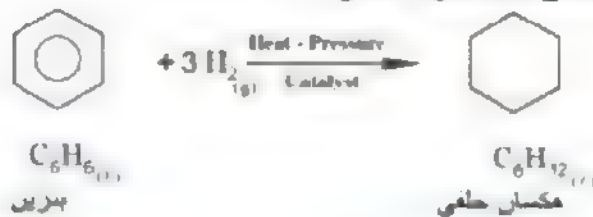
الخواص الكيميائية

يشتعل البنزين مصحوبا بدخان أسود مما يعنى أنه يحتوى على نسبة كبيرة من الكربون .
و يتفاعل البنزين بنوعين من التفاعلات هما الإضافة والإحلال .

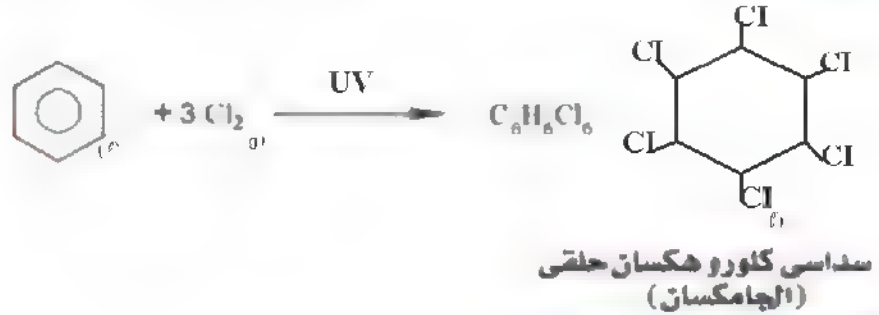
أ - تفاعلات الإضافة

بالرغم من إحتواء جزئ البنزين على روابط مزدوجة إلا أن تفاعلات الإضافة في البنزين صعبة ولا تحدث إلا تحت ظروف خاصة .

١ - إضافة الهيدروجين (هدرجة) : يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالضغط والحرارة وفي وجود عامل حفاز لينتج الهكسان الحلقي .



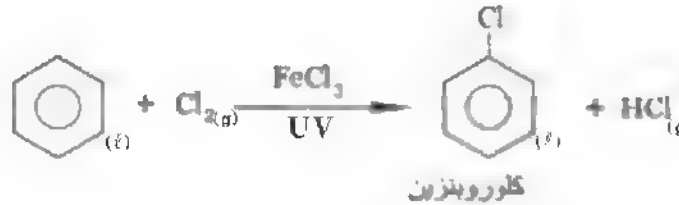
٢. **الهجنة** : يتفاعل البنزين مع الكلور أو البروم في ضوء الشمس (UV) ويتكون سداسي هالو الهكسان الحلقي . فمع الكلور يتكون المبيد الحشري المعروف بالجامكسان .



ب- تفاعلات الإحلال:

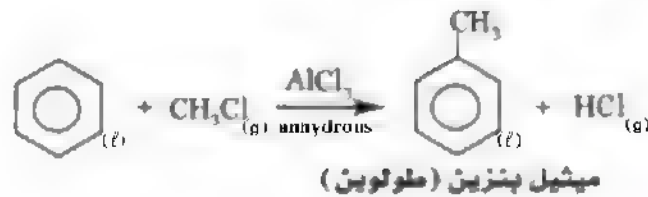
تعتبر تفاعلات الإحلال هي التفاعلات المهمة للبنزين لأنها تمكثنا من الحصول على مركبات لها أهمية اقتصادية كبيرة- ويتم في هذه التفاعلات استبدال ذرة هيدروجين بأكثر بذرات أو مجموعات أخرى.

١. **الهجنة**



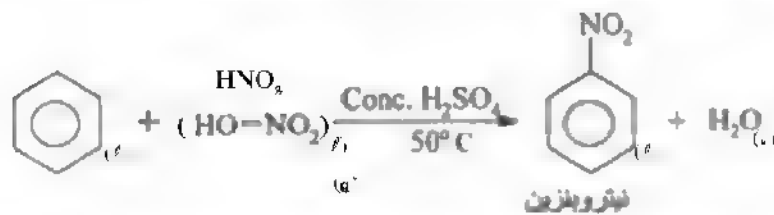
يمكن استبدال ذرة أو أكثر من ذرات هيدروجين حلقة البنزين بذرات هالوجين في وجود عامل حفز مناسب . فيتفاعل البنزين مع الكلور وفي وجود كلوريد الحديد (III) كعامل حفز معطيا الكلوروبنزين .

يتفاعل البنزين مع هاليدات الألكيل (RX) فتحل مجموعة الألكيل محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين ويتكون الكيل بنزين - ويتم هذا التفاعل في وجود مادة حفازة مثل كلوريد الألومنيوم اللامائي (anhydrous)



٢- النيترة ،

يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك في وجود حمض الكبريتيك المركز - فتحل مجموعة النيترو (NO_2) محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين .

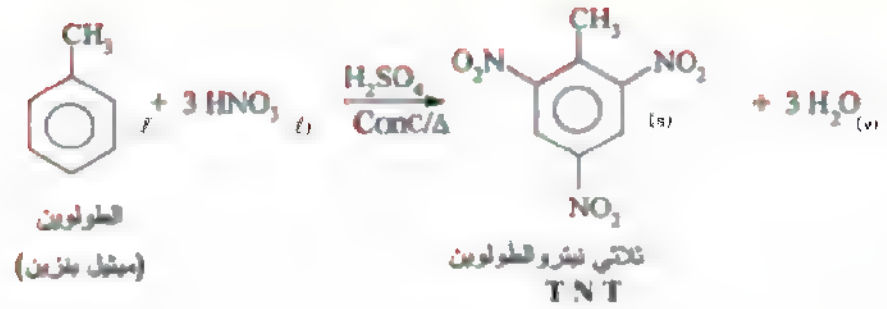


ويلاحظ أن مركبات عديد النيترو العضوية مواد شديدة الانفجار لأن جزيئاتها تحتوي على وقودها الذاتي وهو الكربون أما الأكسجين فهو المادة المؤكسدة - مثل هذه المركبات تحترق بسرعة وتنتج كمية كبيرة من الحرارة والغازات فيحدث الانفجار ويحلل ذلك بضعف الرابطة N-O لتكون الرابطين القويتين C - O في ثاني أكسيد الكربون والرابطة N-N في جزئ النيتروجين .

طاقة الربط KJ/mol	الرابطة
201	N - O
358	C - O
941	N - N

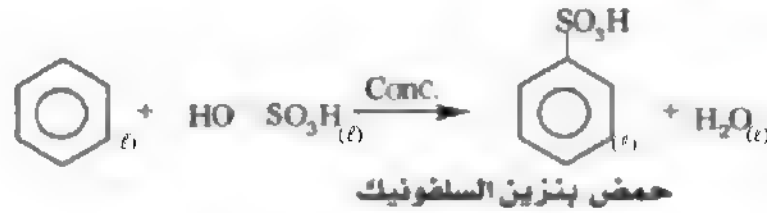
ومن مركبات النيترو العضوية المتفجرة التي أنتج منها ملايين الأطنان خلال الحرب العالمية الثانية ومازال إنتاجها مستمرا مادة T.N.T وهي ثلاثي نيترو

الطولوين Trinitrotoluene ويحضر بتفاعل خليط النيترة (حمض النيتريك والكبريتيك المركزين بنسبة ١:١) مع الطولوين .

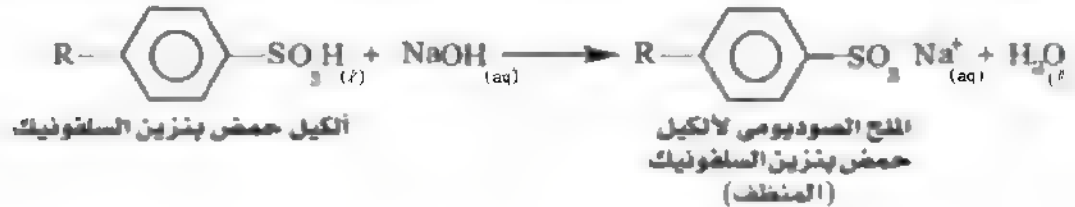


٤- السلفنة : Sulphonation

هي إدخال مجموعة حمض السلفونيك ($-\text{SO}_3\text{H}$) محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين - ويتم ذلك بتفاعل البنزين العطري مع حمض الكبريتيك المركز فيتكون حمض بنزين السلفونيك.



• تقوم صناعة المنظفات الصناعية أساسا على مركبات حمض السلفونيك الأروماتية بعد معالجتها بالصودا الكاوية لتحصل على الملح الصوديومي القابل للذوبان في الماء .



تقويم الهيدروكربونات

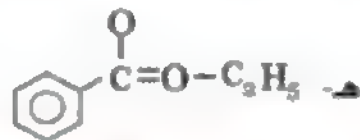
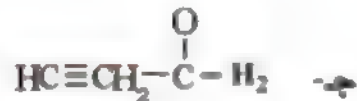
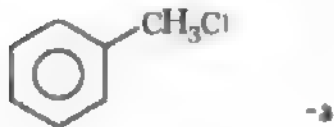
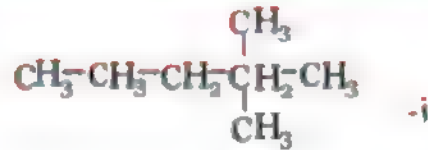
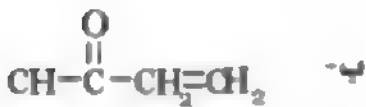
١ - أكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات التالية، ثم أكتب الاسم الصحيح لكل منها
تبعاً لنظام الأيوباك

- أ - 3 - بنتين
ب - 1,1 - ثنائي ميثيل إيثين
ج - 3 - برومو بروبان
د - 2 - إيثيل - 3 - ميثيل بيوتان

٢ - اى الصيغ الآتية تمثل الكانات أو الكينات أو الكاينات أو الكانات حلقية ،



٣ - اكتب الصيغ البنائية التالية بطريقة صحيحة ،



٤ - اكتب الصيغ البنائية للمركبات الآتية ،

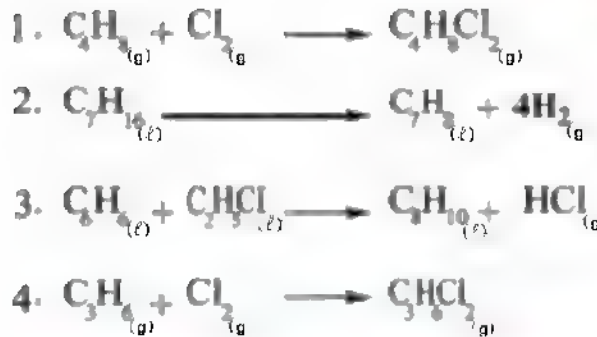
- أ - 3 - ميثيل - 1 - بنتين .
ب - 4 - بروبييل - 2 - هبتين .

- 4 - ميثيل - 1 - هكسين
- 1 - كلورو - 2 - فينيل إيثان .
- 4 - كلورو - 4 - ميثيل - 2 - بنتين .

5 - أكتب الصيغة البنائية للهيدروكربونات الآتية :

- أ - هيدروكربون غير حلقي به ست ذرات كربون واثنان من الروابط المزدوجة .
- ب - هيدروكربون غير حلقي به ست ذرات كربون وثلاث روابط ثلاثية .
- ج - هيدروكربون غير حلقي به خمس ذرات كربون ورابطة مزدوجة واحدة .
- هـ - هيدروكربون حلقي به خمس ذرات كربون وكل الروابط فيه أحادية .

6 - أي التفاعلات الآتية يعتبر تفاعل إضافة :



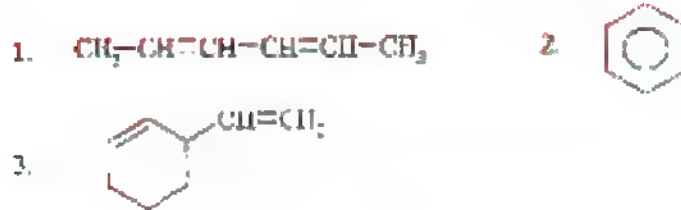
٧ - يمكن تحضير البنزين من الهكسان العادي بامراؤه على عامل حفز في درجة حرارة مرتفعة بطريقة تسمى إعادة التشكيل . ماهو الألكان الذي يمكن استخدامه لتحضير الطولوين

بهذه الطريقة ؟

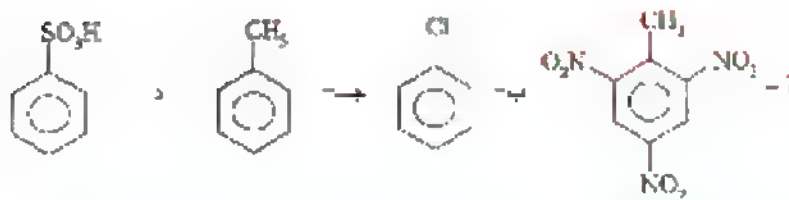


٨ - ما عدد مولات الهيدروجين اللازمة للتفاعل مع واحد مول مما يأتي للحصول على

مركبات مشبعة :



٩ - ما المواد اللازمة لتحضير كل مما يأتي :



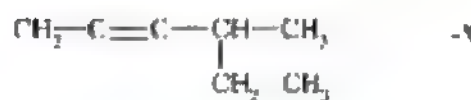
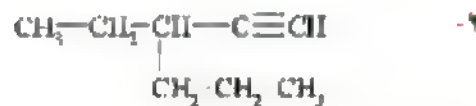
١٠ - ارسم الصيغة البنائية للمونومرات اللازمة لتحضير البوليمرات الآتية :

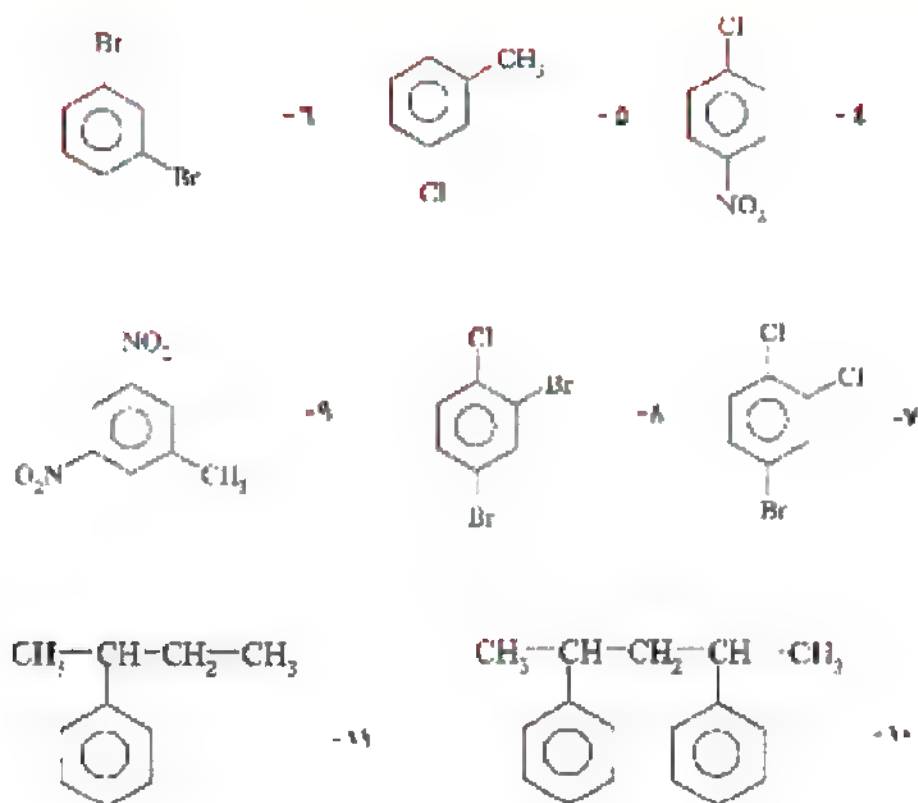


١١ - ارسم الثلاثة وحدات المتكررة الأولى لبوليمرات الاضافة للمونومرات الآتية :

الايثين - 2.1 - ثنائي كلوروايثين - 3 - ميثيل 1 بروبين

١٢ - اكتب أسماء المركبات الآتية بنظام الأيوبالك :





١٣ - علل :

أ - وفرة المركبات العضوية .

ب - الصيغة البنائية أفضل من الصيغة الجزيئية .

ج - الألكانات مركبات مشبعة بينما الألكينات غير مشبعة .

١٤ - اشرح الخطوات التي تجربها للكشف عن عنصرى الهيدروجين والكربون فى مركب

عضوى مع كتابة معادلات التفاعل رمزية ومرتنة ؟

١٥ - كيف يحضر غاز الميثان في المعمل - أرسم الجهاز المستخدم وأكتب معادلة التفاعل .

١٦ - وضح كيف يحضر غاز الايثين في المعمل مع رسم الجهاز المستخدم وكتابة معادلة التفاعل .

١٧ - أشرح تأثير غاز الايثين على :

١ - محلول البروم ٢ - محلول برمنجنات البوتاسيوم (في وسط قلوي)

١٨ - كيف تحصل على الايثانال (الاسيتالدهيد) من الايثانين .

١٩ - أشرح تفاعل الايثين مع كل من المركبات الاتية :

الهيدروجين - البروم المذاب في رابع كلوريد الكربون - هاليد الهيدروجين

٢٠ - كيف يحضر البنزين من بنزوات الصوديوم ؟ أكتب معادلة التفاعل .

٢١ - صف ما يحدث في كل من الحالات الاتية موضحا الظروف اللازم توافرها لإتمام التفاعل .

أ - هدرجة البنزين في وجود عامل حفاز

ب - ساقطة البنزين .

ج - الحصول على الطولوين من البنزين .

٢٢ - أكتب معادلات رمزية تمثل التفاعلات الآتية :

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| ١ - تفاعل إضافة | ٢ - تفاعل بلمرة بالإضافة |
| ٢ - تفاعل نزع | ٤ - تفاعل هيدرو حفزية |
| ٥ - تفاعل تكسير حفزي حراري | ٦ - تفاعل أكسدة |
| ٧ - تفاعل إحلال | ٨ - تفاعل فريدل - كرافت |
| ٩ - تفاعل باير | ١٠ - تفاعل سافنة |
| ١١ - تفاعل نيترة | ١٢ - تفاعل هلمجة |
| ١٢ - تفاعل هدرجة | ١٤ - تفاعل نزع للماء |

مشتقات الهيدروكربونات

مقدمة :

اعتمد تصنيف المركبات العضوية في الماضي على خواصها الفيزيائية مثل الرائحة والطعم وبعض خواصها الكيميائية ومع تقدم طرق التحليل الكيميائي وجد أن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات تعزى إلى وجود مجموعات معينة تسمى المجموعات الوظيفية .

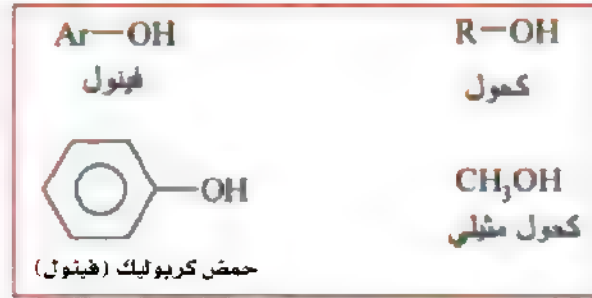
المجموعات الوظيفية أو الفعالة :

هي عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات مرتبطة بشكل معين وتكون ركنًا من جزئ المركب ولكن فاعليتها (وظيفتها) تتغلب على خواص الجزء بأكمله . وقد صنفت المركبات العضوية إلى مجموعات يختص بكل منها مجموعة وظيفية معينة ويبين الجدول التالي أقسام المركبات العضوية والمجموعة الوظيفية المميزة لكل قسم .

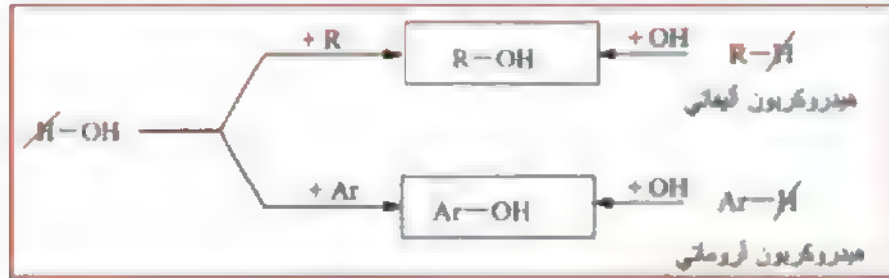
القسم	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية	مثال
الكحولات	$R-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	CH_3OH كحول ميثيلي
الفينولات	$Ar-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	 الفينول
الإثيرات	$R-O-R$	الأكسجينية $-O-$	CH_3-O-CH_3 إثير ثنائي الميثيل
الألدهيدات	$R-CHO$	الفورميل $\begin{matrix} H \\ \\ -C=O \end{matrix}$	CH_3-CHO أسيتالدهيد
الكيتونات	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-R$	الكربونيل $-C=O$	$CH_3-\overset{O}{\parallel}{C}-CH_3$ أسيتون
الأحماض الكربوكسيلية	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	الكربوكسيل $-COOH$	CH_3COOH حمض الأسيتيك
الإسترات	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OR$	الإستر $-COOR$	$CH_3COOC_2H_5$ إستر أسيتات الأيثيل
الأمينات	$R-NH_2$	الأمين $-NH_2$ (أميلو)	$C_2H_5NH_2$ إيثيل أمين

الكحولات والفينولات

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوى جزيئاتها على مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل - فإذا اتصلت مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة ألكيل (R) سمى المركب كحولاً ، أما إذا اتصلت بمجموعة أريل (Ar) سمى المركب فينولاً .



ويمكن اعتبار الكحولات والفينولات إما مشتقات من الماء باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة ألكيل أو أريل - أو مشتقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات الأليفاتية أو الأروماتية وذلك باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة هيدروكسيل أو أكثر .



١) الكحولات Alcohols

التسمية :

هناك طريقتان لتسمية الكحولات وهي :

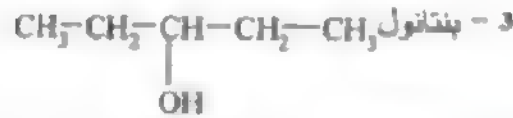
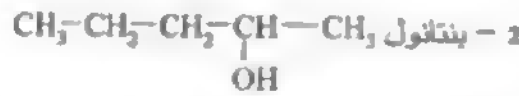
أ - التسمية تبعاً لمجموعة الألكيل (التسمية الشائعة) ،

وتسمى فيها الكحولات تبعاً لمجموعة الألكيل تسبقها كلمة كحول مثل كحول مثيلي

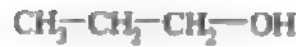


ب - التسمية تبعا لنظام الأيوباك :

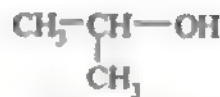
يشتق اسم الكحول من الألكان المقابل (المحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون)
ثم تضاف النهاية (ول) مثل CH_3OH ميثانول . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ إيثانول . ويجب عند التسمية
ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف القريب لمجموعة الهيدروكسيل .
فمن البناتان يمكن اشتقاق عدة إيزوميرات كحولية مختلفة منها ،



ملحوظة : هي التسميات الشائعة اصطلاح على أن يطلق اسم أيزو للمركب متصل السلسلة عند متصل
ذرة الكربون الطرفية فيه بمجموعة ميثيل وذرة هيدروجين

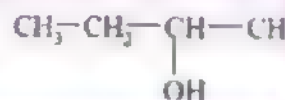
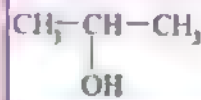


كحول بروبيلى عادى
أو 1-هروبانول



كحول إيزوبروبيلي
أو 2-هروبانول

١- اكتب الاسم الشائع والاسم بنظام الأيوباك للكحولات الآتية :



٢- اكتب الصيغة البنائية للكحولات الآتية :

كحول أيزوبنتيلي . 2,2 - ثنائى ميثيل - 1-هروبانول

تصنيف الكحولات

يمكن تصنيف الكحولات بحسب عدد مجموعات الهيدروكسيل في الجزيء إلى أربعة أنواع :

أحادية الهيدروكسيل	ثنائية الهيدروكسيل	ثلاثية الهيدروكسيل	عديدة الهيدروكسيل
$\text{CH}_3 - \text{OH}$ ميثانول	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ إثيلين جليكول	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ الجلسرين	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_6$ لورينول
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ OH OH	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ OH OH OH	$\text{CH}_2 - (\text{CHOH})_4 - \text{CH}_2$ OH OH	

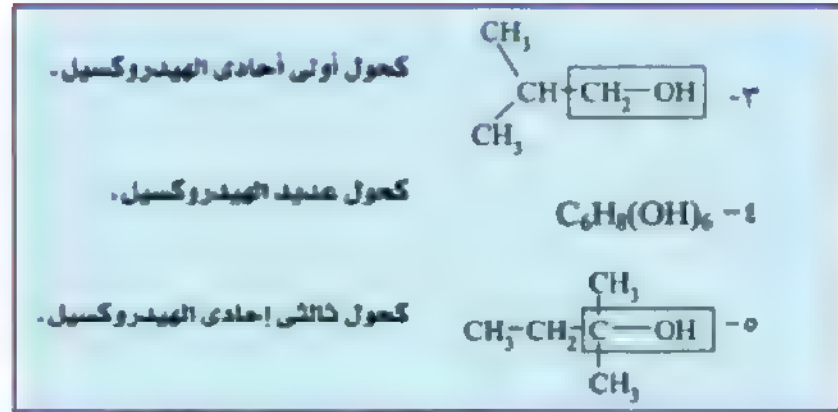
تصنيف الكحولات أحادية الهيدروكسيل إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب نوع

الكاربينول (ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل) .

كحولات أولية	كحولات ثانوية	كحولات ثالثة
تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين .	ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتي كربون وذرة هيدروجين واحدة .	ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون .
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ إيثانول	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ كحول الإيزوبروبيل ثاني 2-بروبانول	$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ كحول بيوبيل ثالثي 2-مethyl-2-بروبانول

تدريج : إلى أي نوع من الكحولات تنتمي الكحولات الآتية :

كحول ثانوي أحادي الهيدروكسيل .	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$	٦ -
كحول ثنائي الهيدروكسيل .	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	٧ -



الكحولات الأولية أحادية الهيدروكسيل

مثال : الكحول الإيثيلي (الإيثانول)

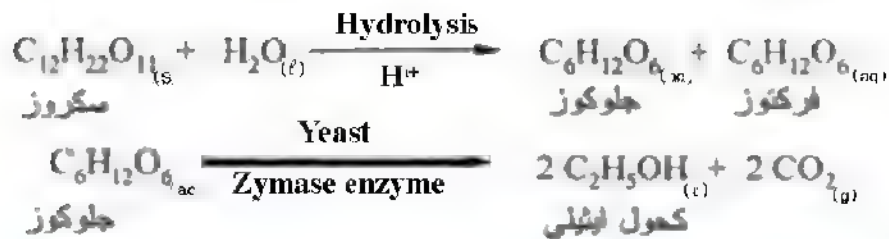


يعتبر الإيثانول أقدم المركبات العضوية التي حضرت صناعياً فقد حضره قدماء المصريين منذ أكثر من ثلاثة آلاف عام من تخمر المواد السكرية والنشوية .

طرق تحضير الإيثانول في الصناعة :

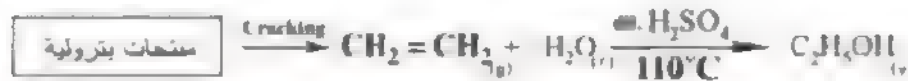
١ - بالتخمير الكحولي :

ينتج حوالي 20% من الإيثانول على مستوى العالم من عمليات التخمير الكحولي للمواد السكرية والنشوية خاصة في البلدان التي تكثر فيها زراعات قصب السكر والبنجر والذرة وفي مصر يحضر الإيثانول من المولاس . وهو المحلول السكري المتبقى بعدما يستخلص منه السكر (وذلك في مصانع شركة السكر والتقطير المصرية - بالحوامدية) وتجرى عملية التخمير Fermentation بإضافة الخميرة (إنزيم الزيميز) Zymase enzyme إلى المولاس (سكروز) فينتكون الإيثانول وثاني أكسيد الكربون تبعاً للخطوات التالية :



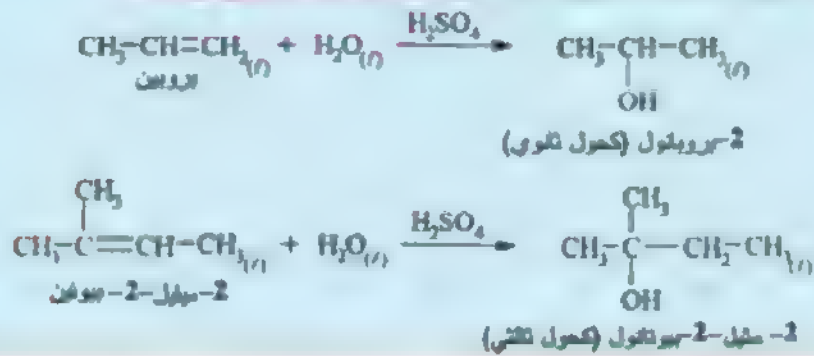
٢ - هيدرة الايثين :

وهي الطريقة الشائعة لتحضير الايثانول . وتجرى في معظم البلدان النفطية - فعند تكسير المواد البترولية الكبيرة السلسلة ينتج غاز الايثين - وباجراء الهيدرة الحفزية باستخدام حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك يتكون الايثانول .



لذا يعتبر الايثانول من البتروكيماويات (وهي الكيماويات التي تصنع من البترول)

ملحوظة : الايثين هو الألكين الوحيد الذي يعطى كحول أولي بالهيدرة الحفزية - أما بقية الألكينات فتعطى كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف)



الكحول المحول (Converted alcohol) :

أو السبرتو الأحمر Red spirit

تفرض ضريبة إنتاج عالية على الايثانول النقي الذي تركيزه 96% للحد من تناوله في المشروبات الكحولية لما لها من اضرار صحية واجتماعية جسيمة . ولكن نظرا للاستخدامات العديدة للايثانول كوقود وفي كثير من الصناعات الكيماوية وكمذيب عضوي يمكن استخدامه بثمن اقتصادي بعد أن تضاف إليه بعض المواد السامة مثل الميثانول (يسبب الجنون والعمى) والبيريدين (رائحته كريهة) وبعض الصبغات لتلوينه . وهذه الإضافات لايمكن فصلها عن الايثانول إلا بعمليات كيميائية معقدة . بجانب أن القانون يعاقب عليها .

الطريقة العامة لتحضير الكحولات :

بتسخين هاليدات الألكيل، التي يتكون شقها الألكيلي من الشق الألكيلي للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقويات القوية، فتحل مجموعة الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.



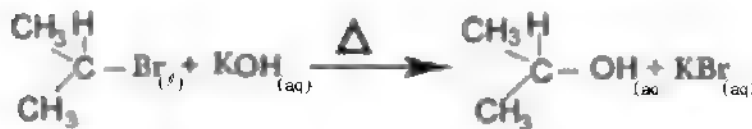
حيث R = شق الألكيل ، X = شق الهاليد

أمثلة :



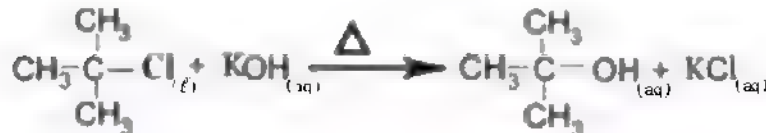
بروميدي إيثيل

إيثانول (كحول لول)



2- بروموبروبان

2- بروبانول (كحول ثلوي)



2- كلورو - 2 - ميثيل بروبان

2- ميثيل - 2 - بروبانول (كحول ثالثي)

ملحوظة : ترتب الهالوجينات حسب سهولة انتزاعها من هاليد الألكيل كما يلي :

يود > بروم > كلور

أي أن يوديدات الألكيل أسهلها في التحلل .

تدريب :

ما هو هاليد الألكيل المناسب لتحضير الكحولات الآتية (اكتب معادلة التفاعل) :

(1) الميثانول .

(2) 2- بيوتانول .

(3) 2- ميثيل - 2- بنتانول .

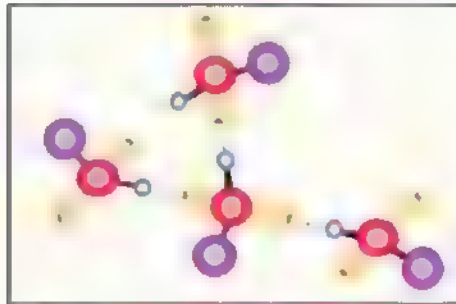
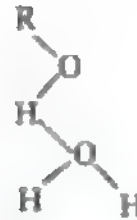
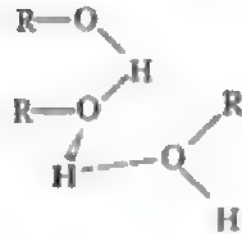
الخواص العامة للكحولات :

الخواص الفيزيائية :

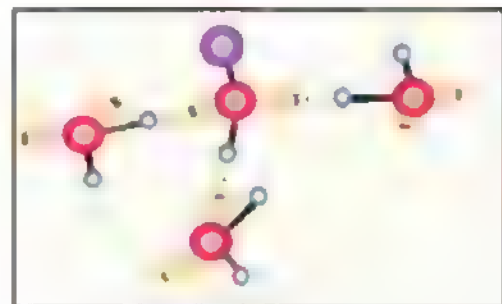
الكحول	درجة الغليان
$C_2H_5(OH)$ إيثانول	$78^\circ C$
$C_2H_4(OH)_2$ إيثلين جليكول	$197^\circ C$
$C_3H_5(OH)_3$ الجليسرول	$290^\circ C$

الكحولات مواد متعادلة عديمة اللون - المركبات الأولى منها سوائل خفيفة تمتزج بالماء امتزاجاً تاماً - أما المركبات المتوسطة فسوائل زيتية القوام - والمركبات العالية مواد صلبة ذات قوام شمعي -
وتختلف الكحولات (خاصة المركبات الأولى منها) عن

الألكانات في أن الكحولات تذوب في الماء - وبارتفاع درجات غليانها ، ويعزى ذلك لوجود مجموعة الهيدروكسيل القطبية التي لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها كما في شكل (٥ - ١٠) مما يسبب ارتفاع درجات غليانها ، أو تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء مما يتسبب في ذوبانها في الماء كما في شكل (٥ - ٩) - بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل في جزئ الكحول يزداد ذوبانه في الماء وترتفع درجة غليانه .



شكل (٥ - ١٠)



شكل (٥ - ٩)

الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول و بعضها .
الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول وجزيئات الماء

الخواص الكيميائية :

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلى ما يلي :

- ١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .
- ٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل .
- ٣- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول .
- ٤- تفاعلات تشمل الجزيء كله .

١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

(أ) حمضية الكحولات :

ذكرنا أن الكحولات متعادلة التأثير على عباد الشمس - ولكن من الممكن أن تظهر لها صفة حمضية ضعيفة وذلك من تفاعلها مع الفلزات النشطة مثل الصوديوم والبوتاسيوم التي تحل محل ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .



أكسيد البوتاسيوم

ويمكن تفسير هذه الحمضية الضعيفة للكحولات إلى أن زوج الإلكترونات الذي يربط ذرة الهيدروجين بذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل يزاح أكثر ناحية ذرة الأكسجين الأكثر سالبية كهربية مما يضعف من الرابطة التساهمية بين الهيدروجين والأكسجين وبالتالي يسهل كسر هذه الرابطة التساهمية القطبية (OH) ويحل الفلز محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .



يشعل بفرقة أكسيد الصوديوم

تدريب : أكتب معادلة تفاعل فلز الصوديوم مع الميثانول .

تدريب عملي : ضع قطعة صغيرة من الصوديوم (في حجم الحمصة) في أنبوبة اختبار تحتوى على 5ml من الإيثانول وسد الأنبوبة بإصبع الإبهام - تشاهد فورانا - وإذا قربت عود ثقاب مشتعل إلى فوهة الأنبوبة يحذر تحدث فرقة مميزة مما يدل على تصاعد غاز الهيدروجين - وإذا بخر المحلول على حمام مائي بعد إنتهاء التفاعل تشاهد

ترسب مادة بيضاء صلبة هي إيثوكسيد الصوديوم الذي يمكن تحليله مائياً إلى الإيثانول وهيدروكسيد الصوديوم.



ب) تكوين الأستر :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض العضوية لتكوين الأسترات وفي هذا التفاعل تنفصل من جزيء الكحول ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ومن جزيء الحمض تنفصل مجموعة هيدروكسيل .

وأمكن إثبات ذلك عندما عولج الكحول الإيثيلي المحتوي على نظير الأكسجين الثقيل (O^{18}) بحمض الإيثانويك الذي يحتوي على الأكسجين العادي (O^{16}) فوجد أن أكسجين الماء الناتج أكسجين عادي .



حمض إيثانويك إيثانول

وتفاعل تكوين الأستر تفاعل منعكس لذا يضاف حمض الكبريتيك المركز لمنع التفاعل العكسي وبذلك يستمر تكوين الأستر (وسندرس الاسترات بشئ من التفصيل لاحقاً) .

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل :

نظراً لاحتواء الكحولات على مجموعة الهيدروكسيل فإنها تتفاعل مع الأحماض الهالوجينية (HX) .

فيتفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز الذي يضاف إليه كلوريد الفارصين كعامل حفز مكوناً كلوريد الإيثيل .



تدريب : كيف تحول كلوريد الإيثيل إلى الإيثانول والعكس ؟

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول (C-OH)

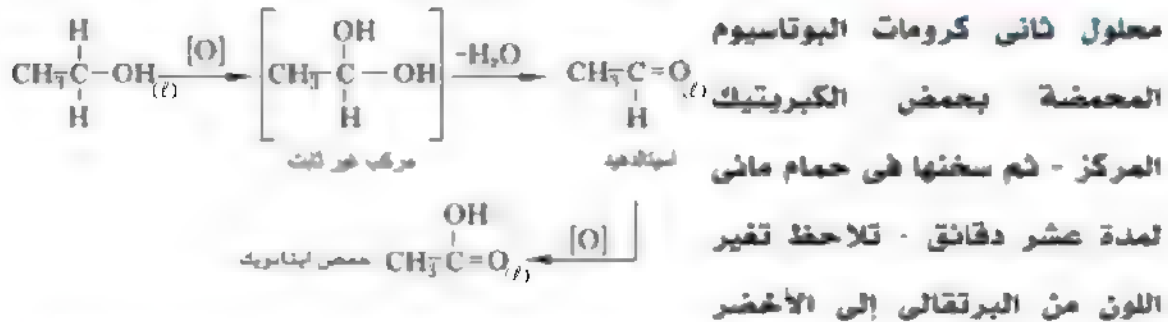
تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثاني كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعاً لنوع الكحول.

ويتركز فعل العامل المؤكسد على ذرات الهيدروجين المتصلة بمجموعة الكاربينول ويحولها إلى مجموعات هيدروكسيل - ولكن عندما تتصل مجموعة هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزئ ماء ويتحول إلى مركب ثابت .

أ - أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين لأن مجموعة الكاربينول تكون متصلة بذرتي هيدروجين فعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الأولى يتكون الألدهيد وعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الثانية أيضاً يتكون الحمض - فالإيثانول يتأكسد أولاً إلى الأسيتالدهيد ثم إلى حمض الإيثانويك .

تدريب عملي : ضع في أنبوبة اختبار 3 ml من الإيثانول ثم أضف إليها كمية مماثلة من



وظهور رائحة الخل (حمض الإيثانويك). أما إذا استخدمت برمنجنات البوتاسيوم المحمضة كمادة مؤكسدة تلاحظ زوال لونها البنفسجي .

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن تعاطي السائقين للكحولات حيث يسمح لهم بفتح بالون من خلال أنبوبة بها مادة السليكا جل مشبعة بثاني كرومات البوتاسيوم المحمض بحمض

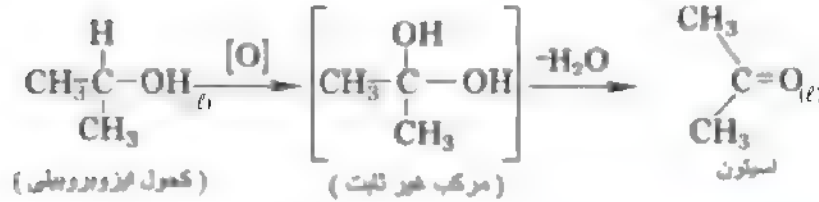


الكشف عن تعاطي السائقين للكحوليات شكل (٥ - ١١)

الكبريتيك ثم تترك البالونة ليخرج منها زفير السائق فإذا كان السائق مخموراً تغير لون شاي كرومات البوتاسيوم داخل الأنبوبة من اللون البرتقالي إلى اللون الأخضر.

ب- أكسدة الكحولات الثانوية :

حيث أن مجموعة الكربينول في الكحولات الثانوية تتصل بذرة هيدروجين واحدة فتتم الأكسدة في خطوة واحدة وذلك بنفس الطريقة السابقة ويتكون الكيتون فمثلاً يتأكسد الكحول الأيزوبروبيلي إلى الأسيتون (البروبانون) .

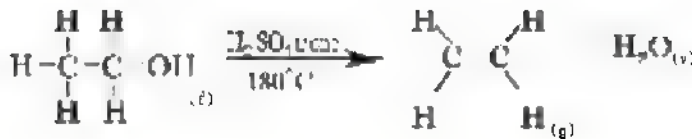


ج - أكسدة الكحولات الثالثية :

حيث أن مجموعة الكربينول لا تتصل بذرات هيدروجين لذا فهي لا تتأكسد تحت هذه الظروف.

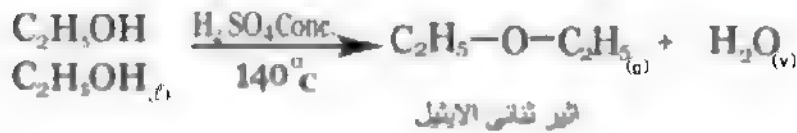
٤- تفاعلات خاصة بجزئ الكحول كله :

تتفاعل الكحولات مع حمض الكبريتيك المركز ويتوقف ناتج التفاعل على عدد جزيئات الكحول ودرجة الحرارة فعندما تكون الحرارة 180°C ينتزع جزيء ماء من كل جزيء واحد من الكحول.



ملحوظة :

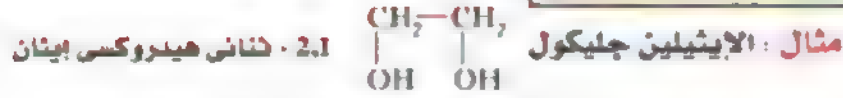
إذا كانت الحرارة 140°C فإن حمض الكبريتيك المركز ينتزع جزيء ماء من كل جزيئين من الكحول .



الأهمية الاقتصادية للكحول الإيثيلي :

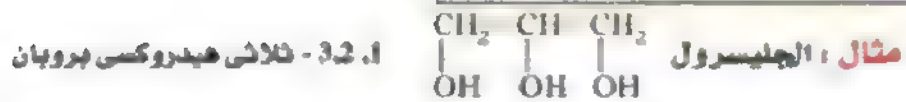
- ١- كمذيب للمركبات العضوية مثل الزيوت والدهون وفي الصناعات الكيميائية مثل صناعة الأدوية والطلاء والورنيش .
- ٢- يستخدم في محاليل تعقيم الفم والأسنان عن طريق المضمضة كمادة مطهرة وذلك لقدرته على قتل الميكروبات .
- ٣- يستخدم الإيثانول في صناعة الروائح العطرية والمشروبات الكحولية ويجب أن ننوه هنا إلى خطورة تناول المشروبات الكحولية لما لها من أضرار فتاكة على صحة الإنسان مثل تليف الكبد وسرطان المعدة والمرىء .
- ٤- يخلط مع الجازولين ويستخدم كوقود للسيارات في بعض البلدان مثل البرازيل .
- ٥- يدخل في تكوين الكحول المحول (85% إيثانول + 5% ميثانول + 1% إضافات + لون 9% ورائحة وماء) الذي يستخدم كوقود منزلي وفي بعض الصناعات الكيميائية .
- ٦- تملأ به الترمومترات التي تقيس درجات الحرارة المنخفضة حتى 50°C - وذلك لانخفاض درجة تجمده (-110.5°C) .

الكحولات ثنائية الهيدروكسيل :

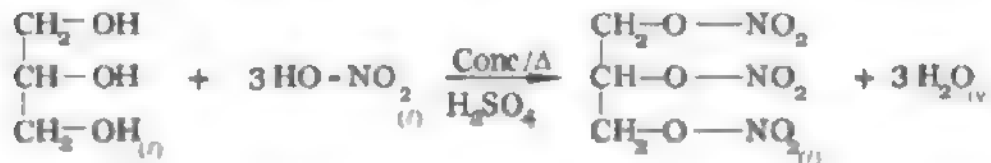


- 1- يستخدم في مبردات السيارات في المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد .
- 2- نظرا للزوجته الشديدة يستخدم في سوائل الفرائل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافة وأحبار الطباعة .
- 3- يدخل في تحضير ألياف الذاكرة ويحضر منه بوليمر إيثلين جليكول (PEG) الذي يدخل في صناعات أفلام التصوير وأشرطة التسجيل

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل :



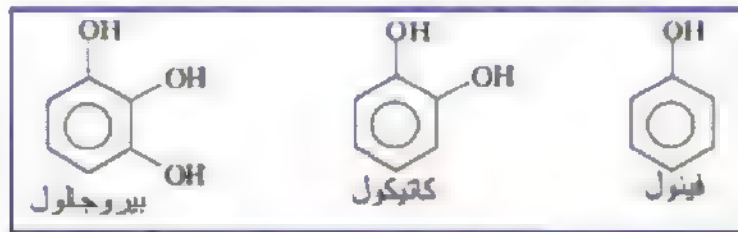
- 1- يستخدم كمادة مرطبة للجلد في مستحضرات التجميل والكريمات .
- 2- يدخل في صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة .
- 3- تجرى عليه عملية النيترة بواسطة خليط من حمض الكبريتيك والنتريك المركزين لتحضير مفرقات النيتروجليسرين (ثلاثي نترات الجلسرين) .



كما يستخدم النيتروجليسرين أيضا لتوسيع الشرايين في علاج الأمراض القلبية .

الفينولات Phenols

الفينولات مركبات هيدروكسيلية أروماتية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل أو أكثر مباشرة بذرات كربون حلقة البنزين .



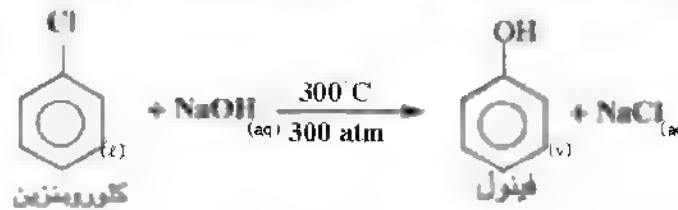
وستتناول بالدراسة الفينول كمثال لهذه المجموعة .

الفينول (حمض الكربونيك) C_6H_5-OH

الفينول مركب عضوي له أهمية صناعية كبيرة لاستخدامه كمادة أولية في تحضير كثير من المنتجات مثل البولييمرات والأصبغ والمطهرات ومستحضرات المسليك (كالأسبرين) وحمض البكريك .

طرق الحصول على الفينول :

- ١ - من التقطير التجزيئي لقطران الفحم .
- ٢ - من المركبات الهالوجينية الأروماتية بتحليلها مائيا وذلك بتسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم في درجة حرارة مرتفعة $300^\circ C$ وضغط عال 300 atm .




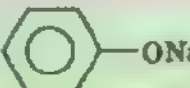
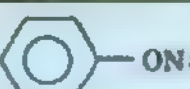
الخواص الفيزيائية :

الفينول مادة صلبة كاوية للجلد لها رائحة مميزة - ينصهر عند 43°C شحيح الذوبان في الماء ويزداد ذوبانه في الماء برفع درجة الحرارة حتى يمتزج به تماما عند 65°C .

الخواص الكيميائية :


١ - حامضية الفينول مقارنة بالكحول :

من المعروف أن الخاصية الحامضية ترجع إلى وجود أيون الهيدروجين الموجب . ويتبين من الجدول التالي أن كلا من الكحول والفينول يتفاعل مع الفلزات القوية مثل الصوديوم ويخرج الهيدروجين ، ويرجع ذلك إلى قطبية الرابطة (O-H) وتزداد هذه الخاصية في الفينولات والدليل على ذلك أنها تتفاعل مع القلويات مثل الصودا الكاوية لأن حلقة البنزين في الفينولات تزيد من طول الرابطة بين H-O وتضعفها فيسهل انفصال أيون الهيدروجين لذا يعتبر الفينول حمض ويسمى بحمض الكربوليك.

 الفينول	الكحول R-OH	
 $\text{ONa} + \text{H}_2$	$\text{RONa} + \text{H}_2$	أ- مع الصوديوم
 $\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	لا يتفاعل	ب- مع هيدروكسيد الصوديوم

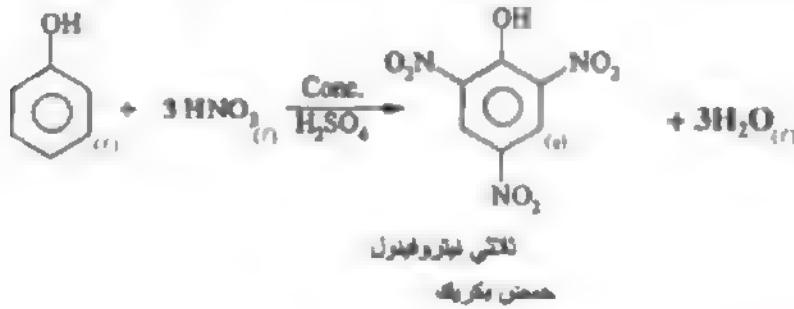
٢ - تفاعل الفينول مع الأحماض الهالوجينية مصادره بالكحول :

تؤثر حلقة البنزين على الرابطة بين ذرة كربون حلقة البنزين في الفينول وذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل فتتقصر هذه الرابطة وتزداد قوة . لذا لا يمكن فزع مجموعة الهيدروكسيل من الفينولات بتفاعلها مع الأحماض وذلك عكس الكحولات .

 الفينول	الكحول $\text{R-OH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$	مع HCl
لا يحدث تفاعل قوي لرابطة بين الأكسجين وحلقة البنزين		

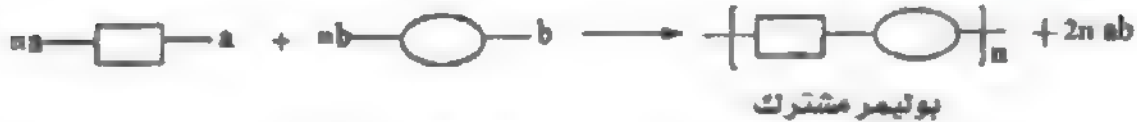
٢- نيترة الفينول :

يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المركز في وجود حمض الكبريتيك المركز مكونا ثلاثي نيترو الفينول ويسمى تجاريا بحمض البكريك وهو مادة متفجرة - كما يستخدم كمادة مطهرة لعلاج الحروق وهو يصبغ الجلد باللون الأصفر ولا تسهل إزالته ويبقى عدة أيام إلى أن تتجدد طبقة الجلد الخارجية (البشرة).



٤- مع الفورمالدهيد : $\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$

يتفاعل الفورمالدهيد مع الفينول وذلك بخلطهما في وسط حمضي أو قاعدي ويكونان مما بوليمر مشترك Copolymer ثم تجرى عملية بلمرة بالتكاثف ليتكون بوليمر الباكليت .
بوليمرات التكاثف : هي بوليمرات مشتركة تنتج عادة من ارتباط نوعين من المونمر ويخرج جزيء صغير مثل جزيء الماء .



وتتم أول هذه الخطوات بتفاعل جزيء من الفورمالدهيد مع جزيئين من الفينول ويخرج جزيء ماء - ثم ترتبط جزيئات البوليمر المشترك بالتتابع إلى أن يتكون بوليمر شبكي

والباكليت هو من أنواع البلاستيك الشبكي الذي يتحمل الحرارة وتكمن أهميته في مقاومته للكهرباء فهو عازل جيد يستعمل في عمل الأدوات الكهربائية وطلايات السجائر ولونه بني قاتم .

الكشف عن الفينول :

- ١ - عند إضافة قطرات من محلول كلوريد الحديد (III) إلى محلول الفينول في الماء يتكون لون بنفسجي .
- ٢ - عند إضافة ماء البروم إلى محلول الفينول في الماء يتكون راسب أبيض .

تقويم الكحوليات والفينولات

١ - اكتب نبذة مختصرة عن كل مما يأتي :

- أ - حامضية الكحوليات والفينولات
ج - تفاعل تكوين الأستر
هـ - ثلاثي نترات الجليسرول
ب - الكحول المحول
د - استخدامات الإيثانول
و - حمض البكريك

٢ - اختر من العمود (ب) ما يتناسب مع العمود (أ) :

(ب)	(أ)
١ - بيروجالول	١ - كحول ثلاثي الهيدروكسيل
٢ - سوربيتول	٢ - كحول ثلاثي
٣ - فينول .	٣ - كحول ثنائي الهيدروكسيل
٤ - حمض بكريك	٤ - كحول ثانوي
٥ - جليسرول	٥ - ١, ٢, ٣ ثلاثي هيدروكسي بنزين
٦ - ايزوبروبيل	٦ - حمض الكربونيك
٧ - إيثيلين جليكول	٧ - ثلاثي نيتروفينول
٨ - ٢ ميثيل - ٢ پروبانول	

٣ - كيف تجري التجارب التالية موضحا اجابتك بالمعادلات :

- أ - تكوين استرات الإيثيل
ج - تحضير إيثوكسيد الصوديوم
ب - أكسدة الإيثانول

٤ - ما تأثير المواد التالية على الإيثانول :

- أ - فلز الصوديوم
ج - حمض الكروميك الساخن
ب - كلوريد الهيدروجين
د - حمض الكبريتيك المركز

٥ - ما تأثير المواد التالية على الفينول :

- أ - الصوديوم
ج - حمض النيتريك المركز
ب - الصودا الكاوية
د - الفورمالدهيد

٦ - كيف تجري التحويلات التالية مبينا شروط التفاعل :

- أ - المنتجات البترولية كبيرة السلسلة إلى إيثانول .

ب - الايثانول إلى بروميد الايثيل والعكس .

ج - الايثيلين إلى إيثانول والعكس .

د - كحول إيزوبروبيل إلى أسيتون .

هـ - الكلوروبنتزين إلى هينول .

و - الفينول إلى بنزين والعكس .

٧ - اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية ثم سمها التسمية الصحيحة :

١ - 2 - إيثيل - 1 - بروبانول

٢ - 2 - ميثيل - 3 - بيوتانول

٣ - 3 - إيثيل - 2 - بيوتانول

٤ - 1,1 - ثنائي ميثيل - 1 - بيوتانول

٨ - رتب الكحولات الآتية ترتيباً تصاعدياً حسب درجة غليانها - علل اجابتك ؟

الجليسرول - الايثانول - الايثيلين جليكول - السوربيتول

1- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3- $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4- $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_3 \end{array}$	5- $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

اختر من الجدول السابق كل الاجابات الصحيحة لكل سؤال مما يأتي :

١ - الكحولات الثانوية .

٢ - المركبات التي لا تتأكسد باستخدام العوامل المؤكسدة المعتادة .

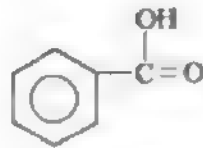
٣ - المركبات التي تتأكسد إلى كيتونات .

٤ - المركبات التي تعطي إشارات عند تفاعلها مع حمض الكبريتيك عند 140°C .

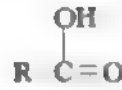
الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic Acids

الأحماض الكربوكسيلية هي أكثر المواد العضوية حامضية ، إلا أنها ليست أحماضاً قوية مثل الأحماض غير العضوية كالأحماض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنيتريك وتكون الأحماض الكربوكسيلية مجموعة متجانسة من المركبات العضوية وتتميز بوجود مجموعة أو أكثر من مجموعات الكربوكسيل (-COOH) .
وقد تتصل مجموعة الكربوكسيل بمجموعة الكيل لتكون الأحماض الأليفاتية . وإذا اتصلت مجموعة الكربوكسيل بحلقة بنزين مباشرة يتكون حمض أروماتي .



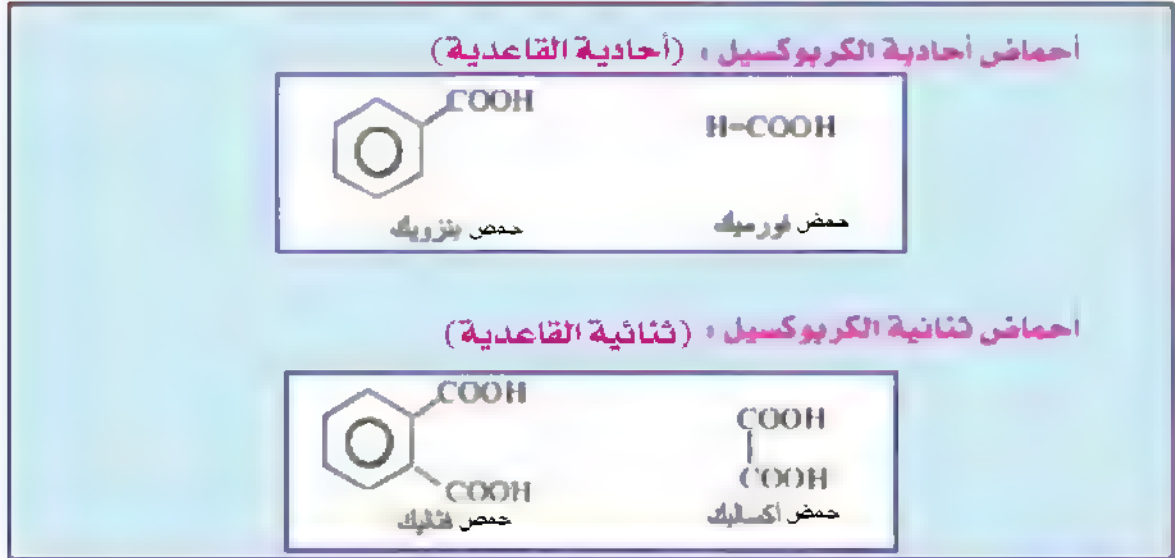
حمض أروماتي



حمض البعثنى

ويطلق على الأحماض الأليفاتية المشبعة أحادية الكربوكسيل - الأحماض الدهنية .
نظراً لأن عدداً كبيراً من هذه الأحماض يوجد في الدهون على هيئة استرات مع الجليسرين .
مجموعة الكربوكسيل المميزة للأحماض العضوية مجموعة مركبة من مجموعتي الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (-OH)

أنواع الأحماض الكربوكسيلية :



التسمية الشائعة :

تسمى الأحماض الكربوكسيلية عادة بأسمائها الشائعة المشتقة من الاسم اللاتيني أو الإغريقي للمصدر الذي حضرت منه . فمثلاً اشتق اسم حمض الفورميك من اسم النمل الأحمر (Formica) لأن الحمض حضر أول مرة من تقطير النمل المطحون وحمض الأسيتيك أو الخليك من الخل (Acetum) وحمض البيوتيريك من الزبدة (Butyrum) وحمض البالميكت من زيت النخيل (Palm Oil)

التسمية تبعاً للأيوباك :

بالرغم من أن التسمية الشائعة للأحماض هي الأكثر استخداماً عن بقية جميع المركبات العضوية الأخرى إلا أنه عند تسمية الحمض تبعاً للأيوباك يشتق اسم الحمض من الألكان المقابل الذي يحتوي على نفس عدد ذرات الكربون بإضافة المقطع (يك) إلى نهاية اسم الألكان .

ويوضح الجدول التالي بعض الأحماض الكربوكسيلية وأسمائها الشائعة وأسمائها تبعاً لنظام الأيوباك :

الصفة	اسم الحمض تبعاً لمصدره	الألكان المقابل الذي فيه نفس عدد ذرات الكربون	اسم الحمض تبعاً للأيوباك
HCOOH	حمض الفورميك النمل (Formica)	الميثان	حمض ميثانويك
CH ₃ COOH	حمض الأسيتك الخل (Acetum)	الايثان	حمض ايثانويك
C ₃ H ₇ COOH	حمض البيوتيريك الزبدة (Butter)	البيوتان	حمض بيوتانويك
C ₁₅ H ₃₁ COOH	حمض البالميك زيت النخيل (Palm Oil)	هكسان به 16 ذرة كربون	هكساد يكانويك

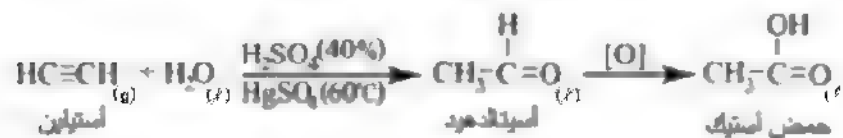
وسنأخذ حمض الأسيتك كمثال للأحماض الأليفاتية أحادية الكربوكسيل ونتعرف على طرق تحضير حمض الأسيتك في الصناعة ،

١- الطريقة الحيوية :

يحضر حمض الأسيتك (الخل) في مصر بأكسدة المحاليل الكحولية المخففة بواسطة أكسجين الهواء في وجود البكتريا التي تعرف ببكتريا الخل .

٢- تحضيره من الاستيلين

يحضر حمض الأسيتك في الصناعة على نطاق واسع بالهيدرة الحفزية للاستيلين فينتج الأسيتالدهيد الذي يتأكسد بدوره إلى الحمض بسهولة .



الخواص العامة للأحماض الاليفاتية :

الخواص الفيزيائية :

تتدرج الخواص الفيزيائية للأحماض العضوية بزيادة الكتلة الذرية . فالأحماض الأربعة الأولى منها سوائل كاوية لها رائحة نفاذة تامة الذوبان في الماء . أما الأعضاء التالية فسوائل زيتية القوام كريهة الرائحة شحيحة الذوبان في الماء ثم بزيادة الكتلة الجزيئية نجد أحماضاً صلبة عديمة الرائحة وغير قابلة للذوبان في الماء . وعند مقارنة درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية بدرجات غليان الكحولات التي تتساوى معها في عدد ذرات الكربون أو الكتلة الجزيئية نجد أن درجة غليان الأحماض العضوية أعلى، ويعزى هذا إلى أن الرابطة الهيدروجينية في الأحماض تعمل على تجميع الجزيئات في تجمعات . فيرتبط جزئ الحمض مع جزئ حمض آخر برابطتين هيدروجينيتين .



الحمض	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان	الكحول	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان
الفورميك	46	100°C	الإيثانول	46	78°C
الاستيك	60	118°C	البروبانول	60	98°C

الخواص الكيميائية :

١ - خواص تعزى إلى أيون الهيدروجين :

الخاصية العامضية :

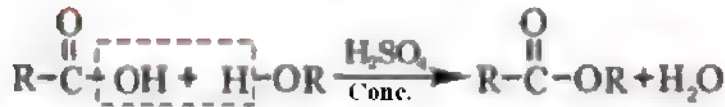
تظهر الخاصية العامضية في الأحماض الكربوكسيلية في تفاعلها مع الفلزات (التي تسبق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية) والأكاسيد والهيدروكسيدات وأملاح الكربونات والبيكربونات لتكوين الأملاح العضوية .



٢ - خواص تعزى الى مجموعة الهيدروكسيل :

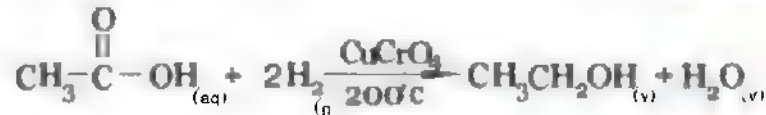
تكوين الاسترات :

تتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات لتكوين الأستر والماء .



٢ - خواص تعزى الى مجموعة الكربوكسيل :

تختزل الأحماض الكربوكسيلية بواسطة الهيدروجين في وجود عامل حفز مثل كرومات النحاس عند درجة $200^\circ C$. ويمكن تحضير الإيثانول من حمض الأستيك بهذه الطريقة . ويعتبر هذا التفاعل عكس تفاعل أكسدة الكحولات إلى أحماض .



الكشف عن حمض الأستيك :

١ - كشف الحامضية :

عند إضافة الحمض إلى ملح كربونات أو بيكربونات صوديوم يحدث فوران ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يعكر ماء الجير .

٢ - كشف تكوين الأستر (الأسترة) :

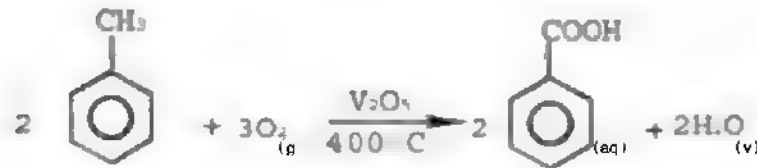
تتفاعل الأحماض مع الكحولات لتكوين الأسترات المميزة برائحتها الذكية (روائح لأنواع مختلفة من الزهور أو الفواكه تبعا لنوع الكحول والحمض) .

الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية

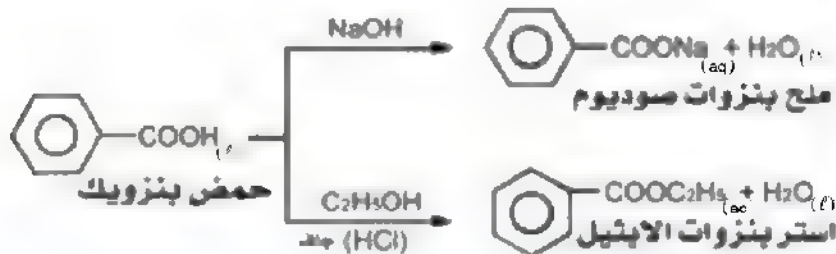
الأحماض الأروماتية هي مركبات تحتوى على مجموعة كربوكسيل أو أكثر متصلة مباشرة بحلقة بنزين ويمثل حامض البنزويك الأحماض الأروماتية أحادية الكربوكسيل (أحادية القاعدية) ومن أمثلة الأحماض الثنائية الكربوكسيل (ثنائية القاعدية) حامض الفثاليك .



ويمكن تحضير حامض البنزويك بأكسدة الطولوين باستخدام المواد المؤكسدة المناسبة . فمثلا يحضر تجاريا بأكسدة الطولوين بالهواء الجوى عند درجة الحرارة 400°C وفى وجود خامس أكسيد الفاناديوم .



والأحماض الأروماتية عامة أقوى قليلا من الأحماض الأليفاتية وأقل ذوبانا فى الماء وأقل تطايرا، وتفاعلات مجموعة الكربوكسيل تشبه تلك الموجودة فى الأحماض الأليفاتية ويتمثل ذلك فى تكوين أملاح مع الفلزات أو هيدروكسيداتها أو كربوناتها وتكوين استرات مع الكحولات .



الاحماض العضوية في حياتنا :

١ - حمض الفورميك $H-COOH$

هو الحمض الذي يفرزه النمل الأحمر دفاعا عن نفسه ويستخدم في صناعة الصبغات والمبيدات الحشرية والعطور وفي العقاقير والبلاستيك .

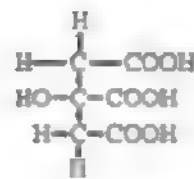
٢ - حمض الاستيك CH_3COOH

حمض الاستيك النقي 100% نفاذ الرائحة يتجمد عند $16^{\circ}C$ على هيئة بلورات شفافة تشبه الثلج لذا يسمى حمض الخليك الثلجي ويستخدم حمض الخليك المخفف 4% على هيئة الخل في المنازل ويعتبر مادة أولية هامة في تحضير الكثير من المركبات العضوية مثل الحرير الصناعي والصبغات والمبيدات الحشرية - والإضافات الغذائية .



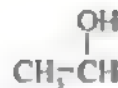
٣ - حمض البنزويك :

وهو شحيح الذوبان في الماء لذا يحول إلى ملحه الصوديومي والبوتاسيومي ليكون قابلا للذوبان في الماء ويسهل امتصاصه بالجسم . وتستخدم بنزوات الصوديوم 0.1% في معظم الأغذية المحفوظة كمادة حافظة لأنها تمنع نمو الفطريات على هذه الأغذية .



٤ - حمض الستريك :

يوجد في الموالج مثل الليمون 5-7% والبرتقال 1% وهو يمنع نمو البكتريا على الأغذية لأنه يقلل من الرقم الهيدروجيني (pH) وله استخدامات صناعية كثيرة ويضاف إلى الفاكهة المجمدة ليحافظ على لونها وطعمها .



٥ - حمض اللاكتيك :

يوجد في اللبن نتيجة لفعل الإنزيمات التي تفرزها بعض أنواع البكتريا على سكر

اللبن (اللاكتوز) . كما يتولد في الجسم نتيجة للمجهود الشاق ويسبب تقلصاً في العضلات .

٦ - حمض الاسكوربيك فيتامين ج (C)

وهو من الفيتامينات التي يحتاجها الجسم بكميات قليلة ويوجد في الحمضيات (الموالح) والفواكه والخضراوات مثل الفلفل الأخضر .

وهو يتحلل بالحرارة وفعل الهواء ويؤدي نقصه إلى تدهور بعض الوظائف الحيوية في الجسم وإلى الإصابة بمرض الاسقراوط ، والذي من أعراضه نزيف اللثة وتورم المفاصل .

٧ - حمض السلسليك

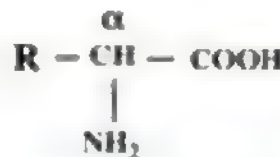
تصنع منه كثير من مستحضرات التجميل الخاصة بالجلد لإعطائه النعومة أو للحماية من أشعة الشمس وفي القضاء على الثآليل الجلدية وحب الشباب، كما يستخدم أيضاً في صناعة الإسبرين.

٨ - الأحماض الأمينية ، Amino acids

تعرف الأحماض الأمينية بأنها مشتقات أمينية للأحماض العضوية . وأبسط أنواع الأحماض الأمينية هو حمض الجلايسين ويسمى أيضاً بـحمض الأمينو أستيك $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ويتكون نتيجة لإحلال مجموعة أمينو ($-\text{NH}_2$) محل ذرة هيدروجين من مجموعة الألكيل الموجودة في جزيء حمض الأستيك .



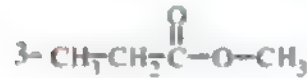
والأحماض الأمينية الموجودة في الطبيعة متعددة ولكن يوجد منها عشرون حمضاً فقط في البروتينات الطبيعية . وتتميز الأحماض الأمينية الموجودة في البروتينات بأنها جميعاً من نوع الألفا أمينو أي أن مجموعة الأمينو تكون متصلة بذرة الكربون ألفا (α) وهي التي تلي مجموعة الكربوكسيل مباشرة .



وتعتبر البروتينات بوليمرات للأحماض الأمينية -

تقويم الأحماض العضوية

١- أي من المركبات الآتية يعتبر حمضا كربوكسيميا ؟



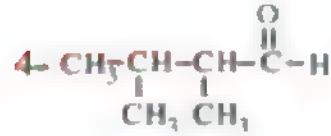
٢- اكتب الصيغ البنائية للمواد التي لها الصيغة الكيميائية الآتية :



٣- اكتب الصيغ الكيميائية للأحماض الآتية :



٤ - اكتب الصيغة البنائية للحمض الناتج من أكسدة ما يأتي :



٥ - اكتب أسماء المركبات الآتية ثم وضع كيف تحضر كل منها بطريقة التعادل :



٦ -

حمض فورميك	حمض إيثانويك	حمض اكساليك
حمض سلسليك	حمض بيوتريك	حمض بنزويك

من الجدول السابق أذكر ما يأتي :

- ١ - حمض أحادي الكربوكسيل .
- ٢ - حمض ثنائي الكربوكسيل .
- ٣ - حمض عدد ذرات الكربون فيه تساوي عدد مجموعات الكربوكسيل .
- ٤ - حمض يحتوي على مجموعتين وظيفيتين .

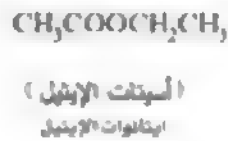
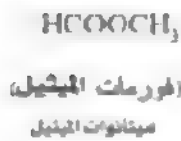
الاسترات

الاسترات هي نواتج تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات . ويمثل ذلك بالمعادلة العامة .



وتنتشر الإسترات بكثرة في الطبيعة فهي توجد في كل من المواد النباتية والحيوانية وكثير من الإسترات يتميز برائحة ذكية وهي التي تمتد الفواكه والأزهار والزيوت العطرية برائحتهما والنتكهة الخاصة بها . وقد حضرت إسترات عضوية عديدة لإنتاج العطور والنتكهات تجاريا وتستخدم إما بمفردها أو ممزوجة بمركبات طبيعية . وتقل رائحة الإسترات تدريجياً بارتفاع الكتل الجزيئية للكحولات والأحماض المستخدمة في تكوينها كما تتغير طبيعة الأستر من سائل ذي رائحة ذكية إلى جسم صلب شمعى عديم الرائحة تقريبا ٠٠٠ والشموع التي يمثلها شمع النحل ما هي إلا إسترات ذات كتل جزيئية مرتفعة . والزيوت والدهون هي إسترات مشتقة من الجليسرين وهو كحول ثلاثي الهيدروكسيل مع أحماض دهنية عالية .

ويسمى الأستر باسم الشق الحامضي واسم الألكيل من الكحول ويتضح ذلك من الأمثلة الآتية :



والطريقة المباشرة لتحضير الأستر هي بتفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الكحول فمثلا يتكون أستات الإيثيل بتفاعل حامض الأستيك مع كحول الإيثيلي :



ولكن نظرا لأن هذا التفاعل انعكاسي حيث يتحلل الأستر مائيا إلى الحامض والكحول فإنه

يفضل استخدام مادة نازعة للماء مثل حامض الكبريتيك المركز أو غاز كلوريد الهيدروجين الجاف للتخلص من الماء الناتج .

الخواص الفيزيائية :

الاسترات معظمها سوائل - تقل درجة غليانها كثيرا عن درجات غليان الأحماض أو الكحولات المتساوية معها في الكتلة الجزيئية وذلك لعدم احتوائها على مجموعة الهيدروكسيل القطبية الموجودة في كل من الكحولات والأحماض التي تتسبب في ربط جزيئاتها معا بالروابط الهيدروجينية .

الاستر	الكحول	الحامض		الكتلة الجزيئية
HCOOCH ₃	C ₃ H ₇ OH	CH ₃ COOH		60
31.8° C	97.8° C	118° C	درجة الغليان	
CH ₃ COOCH ₃	C ₄ H ₉ OH	C ₃ H ₇ COOH		74
استرات ميثيل	بيوتانول	بروبيونيك		
57° C	118° C	141° C	درجة الغليان	

الخواص الكيميائية :

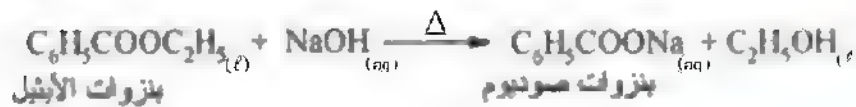
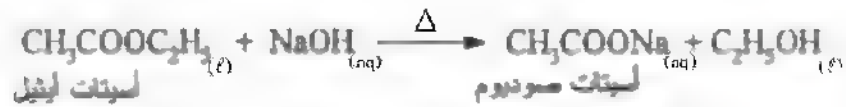
١ التحلل المائي ينتج من التحلل المائي للاسترات كحول وحامض أو بعبارة أخرى فإن هذا التفاعل عكس عملية الأسترة السابقة .



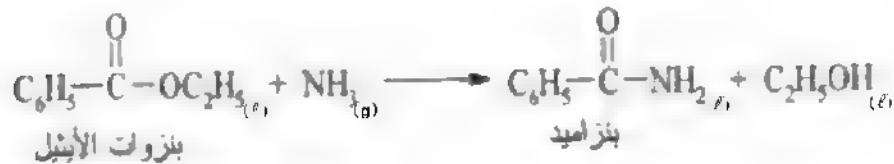
أ - ويمكن إتمام هذا التحلل المائي باستخدام حامض معدني مخفف كعامل مساعد ويسمى (التحلل المائي الحمضي) .



ب - وكذلك يمكن إجراء التحلل المائي بالتسخين مع قلوى مائى حيث يتكون الكحول وملح الحامض ويسمى (التحلل المائى القاعدى) أو التصبن (حيث أن الصابون هو أملاح الصوديوم لأحماض كربوكسيلية عالية) .



٢ - التحلل بالأمونيا : تتفاعل الإسترات مع الأمونيا لتكون أميد الحامض والكحول (التحلل التشادى) .



الإسترات فى حياتنا

١ - الإسترات كمكسبات طعم ورائحة ،

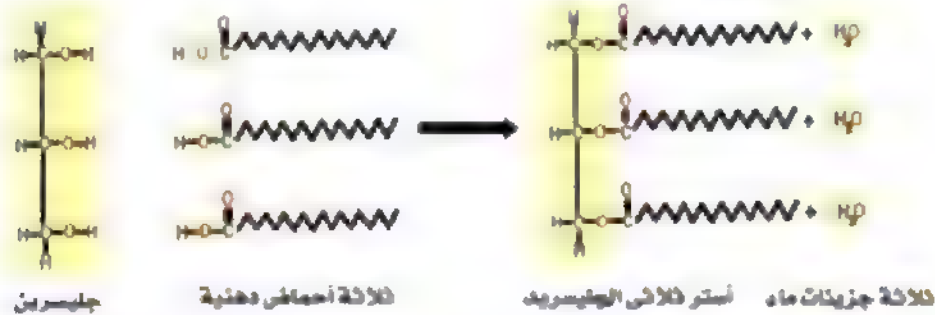
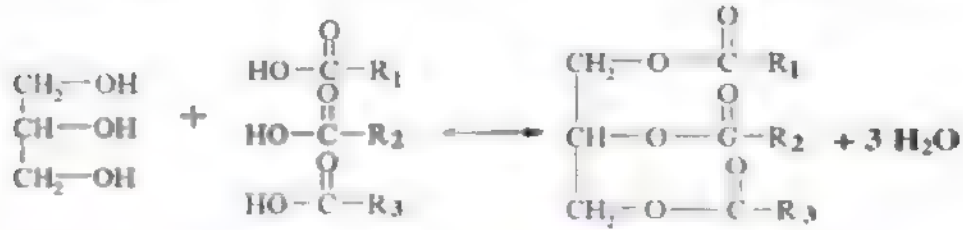
تتميز الإسترات بروائح ذكية جعلت منها مواد مهمة فى كثير من الصناعات الغذائية كمكسبات طعم ورائحة ويبين الجدول التالى بعض هذه الإسترات الشائعة الاستخدام ،

الرائحة	الصيغة الكيميائية	الاستر
الكريز	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \end{array}$	فورمات الايزوبوتيل
الكشمري	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	اسيتات البروبيل
الشمش	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	فورمات البنزيل
الأناناس	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	بيوتانات الميثيل
التفاح	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	فورمات البروبيل
الموز	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	اسيتات البنزيل

(للاطلاع فقط)

٢ - الاسترات كدهون وزيوت :

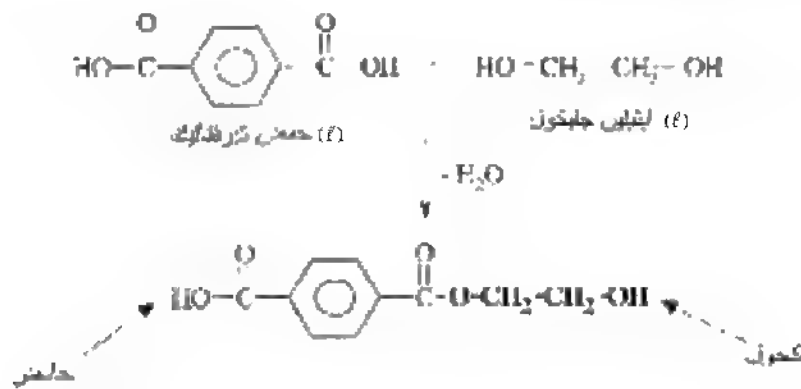
الزيوت والدهون عبارة عن استرات ناتجة من تفاعل الجليسرول مع الأحماض العضوية لذا تسمى جزيئاتها بثلاثي الجليسيريد triglyceride لأن كل جزيء منها يتكون من تفاعل جزيء واحد من الجليسرين (كحول ثلاثي الهيدروكسيل) مع ثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية التي قد تكون من نوع واحد ولكن غالبا ما تكون مختلفة وقد تكون السلسلة الكربونية لهذه الأحماض طويلة أو قصيرة مشبعة أو غير مشبعة .



ملحوظة : التحلل المائي للدهن أو الزيت (استر ثلاثي الجليسريد) في وجود مادة قلوية قوية مثل NaOH أو KOH تسمى بعملية التصبن وهي الأساس الصناعي لتحضير كل من الجليسرين والصابون .

٢ - الاسترات كبوليمرات (البولي استر) :

البولي استرات هي بوليمرات تنتج من عملية تكاثف مشتركة لمونومرين أحدهما لجزيئ ثنائي الحامضية والآخر كحول ثنائي الهيدروكسيل .
وأشهر أنواع البولي استرات المعروفة هو نسيج الداكرون الذي يصنع بإسترة حمض التيرفثاليك والاثيلين جليكول .

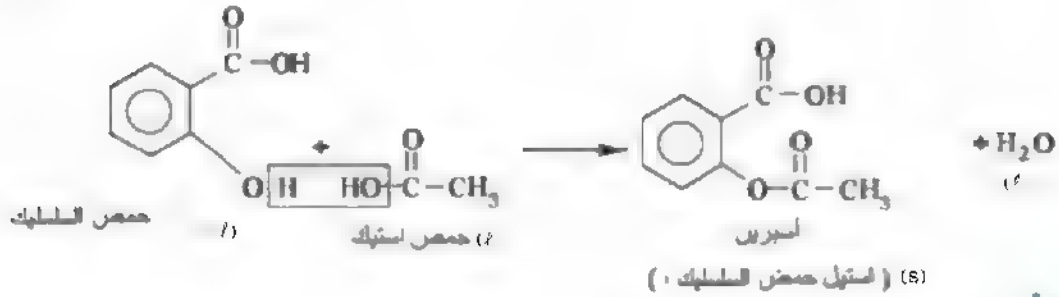
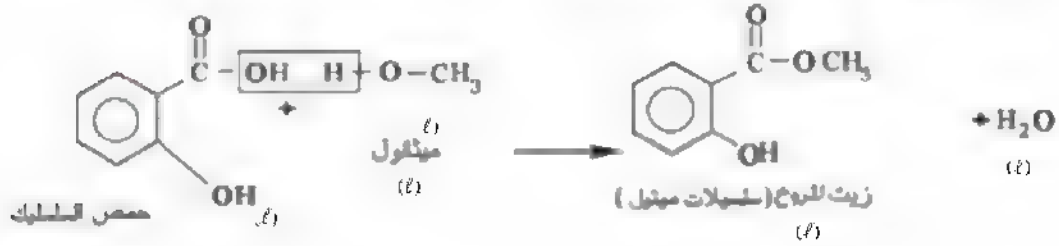


وتستمر عملية التكاثف كيميائياً بأن يهاجم الكحول طرف الجزيء من ناحية الحمض أو يهاجم الحمض طرف الجزيء من ناحية الكحول ويتكرر عملية التكاثف يتكون جزيء طويل جداً يسمى البولي استر ونظراً لخمول الداكرون تصنع منه أنابيب لاستبدال الشرايين التالفة . كما تصنع منه صمامات القلب الصناعية .

٤ - الاسترات كعقاقير طبية :

تستخدم الاسترات العضوية في عمل كثير من العقاقير وأشهرها وأبسطها هو الأسبرين وزيت الخروع (الذي يستخدم كدهان موضعي حيث يمتص عن طريق الجلد لتخفيف الالام الروماتيزمية) .

والحمض العضوي المستخدم في تحضير هذين العقارين هو حمض الساليسليك الذي يحتوي على مجموعتي الكربوكسيل والهيدروكسيل ويمكنه أن يتفاعل كحمض أو كحول (فينول) ويتبين ذلك من التفاعلات التالية :



الأسبرين

يعتبر الأسبرين من أهم العقاقير التي تخفف آلام الصداع وتخفض الحرارة - كما يقلل تجلط الدم فيمنع حدوث الأزمات القلبية والمادة الفعالة في الأسبرين هي حمض الساليسليك إلا أن إضافة مجموعة الاستيل إليه (CH₃CO-) تجعله عديم الطعم تقريباً وتقلل من حموضته .

ويتحلل الأسبرين في الجسم لينتج حمض الساليسليك وحمض الاستيك .



وهي أحماضاً تسبب تهيجاً لجدار المعدة وقد تسبب قرحة للمعدة - لذا ينصح الأطباء بتفتيت حبة الأسبرين قبل بلعها أو أخذها مذابة في الماء . وهناك أنواع من الأسبرين تكون مختلطة بمادة قلوية مثل هيدروكسيد الألومنيوم لتعادل الحموضة الناتجة .

تقويم الأسترات

(١)

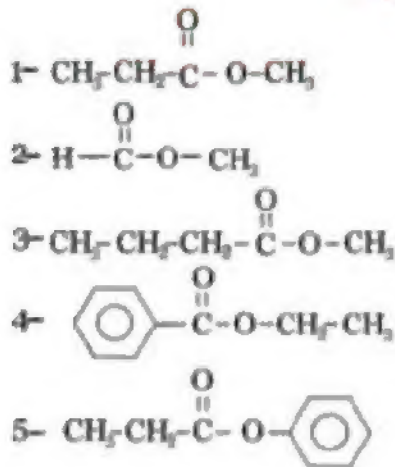
الاسبرين	$(\text{COO})_2\text{Ca}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	فيتامين جـ	الداكرون

من الجدول السابق حدد ما يلي:

- ١ - الأسترات .
- ٢ - أحماض كربوكسيلية .
- ٣ - الأستر الناتج من تفاعل حمض البنزويك مع الميثانول .
- ٤ - المركبين الأيزوميرين .

٢ - لماذا يقل ذوبان أستر معين في الماء عن الحمض المقابل الذي به نفس عدد ذرات الكربون .

٣ - أكتب الأسماء الشائعة وبنظام الأيوباك للأسترات الآتية :



- ٤

أستات ميثيل	أستات صوديوم	حمض إيثانويك
فورمات ميثيل	أستات بوتاسيوم	فورمات إيثيل

من الجدول السابق وضع ما يلي :

- ١ - الاسترات .
- ٢ - أملاح الأحماض الكربوكسيلية .
- ٣ - المركبات المسماء بنظام الأيوباك .
- ٤ - المركبات التي توجد بها مشابهة جزيئية .

- ٥

$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^-\text{Na}^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

من الجدول السابق حدد ما يلي :

- ١ - المركبات التي تنتج عند تميؤها حمض الايثانويك
- ٢ - المركبات التي يستخدم حمض الايثانويك في تحضيرها .
- ٣ - المركبات التي تتفاعل مع محلول الصودا الكاوية .
- ٤ - المركبات التي تعطي فوران مع بيكربونات الصوديوم .

٦ - ما الأسم الكيميائية لكل مما يأتي :

- | | |
|----------------|----------------------|
| ١ - الأسبرين . | ٢ - الزيوت والدهون . |
| ٢ - التفلون . | ٤ - فيتامين C |
| ٥ - TNT | ٦ - PVC |

تم الطبع بالشروق الحديثة - القاهرة
بالمواصفات الفنية الآتية

عدد الصفحات بدون الغلاف : ١٩٦ صفحة

عدد الملازم بدون الغلاف : ١٢,٣٥ ملزمة

المقاس : $57 \frac{3}{8} \times 82$ سم

نوع الورق : لا يقل الداخلى عن ٧٠ جرام والغلاف ١٨٠ جرام

ألوان الطبع : ٤ لون للداخلى والغلاف

رقم الكتاب : ٤٧٩/١٠/٢/٢٢/٣/٢٩٠

جميع حقوق الطبع محفوظة لوزارة التربية والتعليم والتعليم الفني
داخل جمهورية مصر العربية